

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 866**

51 Int. Cl.:

G21C 19/46 (2006.01)

C22B 60/02 (2006.01)

C22B 60/04 (2006.01)

B01D 11/02 (2006.01)

C22B 3/26 (2006.01)

C22B 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2006 E 06849325 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 1851172**

54 Título: **Método y sistema para la recuperación de metal de materiales que contienen metal**

30 Prioridad:

18.01.2005 US 645201 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.05.2014

73 Titular/es:

**IDAHO RESEARCH FOUNDATION, INC. (50.0%)
414 Morrill Hall University of Idaho
Moscow Idaho 83844-3003, US y
AREVA NP INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WAI, CHIEN M. y
KOEGLER, SYDNEY S.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 458 866 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y sistema para la recuperación de metal de materiales que contienen metal

5 **Campo**

Esta divulgación se refiere a un método y a un sistema para la recuperación de metales, tal como uranio, de materiales que contienen metal, específicamente mediante extracción con un disolvente fluido supercrítico.

10 **Antecedentes**

Una amplia variedad de procesos industriales requieren la separación y recuperación de metal de un material que contiene metal. Especialmente importante es la separación y recuperación de uranio de un material que contiene uranio. El material que contiene uranio se genera como un subproducto de numerosos procesos, relacionados en su mayoría con el sector de la energía nuclear. Dos ejemplos de materiales de desecho que contienen cantidades significativas de uranio son el combustible nuclear gastado y las cenizas de incineración de instalaciones en las que se produce combustible nuclear. Dada su toxicidad y su valor potencial, la recuperación de uranio de estos y otros materiales de desecho resulta conveniente.

20 El proceso PUREX (Recuperación de Plutonio y Uranio por Extracción) es actualmente el proceso más utilizado habitualmente para la separación de uranio de materiales que contienen uranio. Mediante este proceso, el material que contiene uranio se disuelve primero en ácido nítrico para formar una solución de nitrato de uranio. El uranio presente en esta solución se separa entonces con un disolvente orgánico, como fosfato de tributilo (TBP), mezclado con un diluyente, tal como dodecano. Si a continuación se siguen realizando extracciones líquido-líquido se purifica aún más el uranio.

Los principales inconvenientes del proceso PUREX son los costes y la generación de residuos. El proceso PUREX, por ejemplo, incluye numerosas extracciones líquido-líquido, que aumentan el coste del proceso y aumentan la cantidad de desechos líquidos. La fase de disolución en ácido nítrico genera óxidos de nitrógeno gaseosos que se deben depurar del gas emitido. Esta fase de depuración genera desechos líquidos de ácido nítrico diluido adicionales. Además, el residuo que queda después de la fase de disolución en ácido nítrico a menudo contiene ácido nítrico residual y requiere un tratamiento antes de su eliminación.

Los costes ambientales y económicos del proceso PUREX varían en función de la concentración de uranio en el material de partida. Cuando se utiliza ácido nítrico para disolver materiales con altas concentraciones de uranio, tales como barras de combustible nuclear gastado, la solución de nitrato de uranio resultante está relativamente concentrada. En cambio, cuando se utiliza ácido nítrico para disolver materiales con concentraciones más bajas de uranio, tales como cenizas de incineración, la solución de nitrato de uranio resultante está menos concentrada. Para separar el uranio de soluciones de nitrato de uranio de baja concentración se requiere una extracción líquido-líquido más exhaustiva que la requerida para separar el uranio de soluciones de nitrato de uranio de alta concentración. Desafortunadamente, los procesos conocidos para concentrar la solución de nitrato de uranio antes de la extracción con disolvente no resulta práctica.

45 Existe la necesidad de recuperar uranio y otros metales de materiales que contienen metal a un coste menor y con una generación de desechos menor. Esta necesidad resulta especialmente importante en la recuperación de uranio de materiales de partida con unas concentraciones de uranio de bajas a moderadas. Las cenizas de incineración es un ejemplo de dicho material. Las fábricas que utilizan uranio normalmente incineran todos sus residuos de combustible después de que estos se hayan contaminado con uranio. Estos residuos de combustible pueden incluir, por ejemplo, envases, trajes protectores y filtros. Las cenizas que quedan después de la quema de estos residuos pueden contener distintas concentraciones de uranio en función de varios factores tales como el nivel de contaminación y la presencia de contaminantes no combustibles distintos del uranio. La ceniza de incineración de instalaciones que fabrican combustible nuclear normalmente contiene de un 5 % aproximadamente a un 30 % aproximadamente de uranio. Actualmente, existen grandes reservas de cenizas de incineración que contienen uranio esperando a ser tratadas o eliminadas y cada día se producen más. Se necesitan urgentemente alternativas al proceso PUREX.

Se ha sugerido la extracción con dióxido de carbono mantenido en forma líquida o supercrítica mediante la aplicación de alta presión como un enfoque más benigno para el medio ambiente y potencialmente menos costoso para la recuperación de metales. Referencias relevantes sobre este tipo de extracción incluyen Samsonov, M. D.; Wai, C. M.; Lee, S. C.; Kulyako, Y.; Smart, N. G. Dissolution of Uranium Dioxide in Supercritical Fluid Carbon Dioxide. Chem. Commun. 2001, 1868-69 ("Samsonov") además de las Patentes Estadounidenses nº. 5.356.538, 5.606.724, 5.730.874, 5.770.085, 5.792.357, 5.840.193, 5.965.025, 6.132.491, 6.187.911 y la Solicitud de Patente Publicada en los Estados Unidos nº. 2003/0183043 ("los documentos de patente de Wai", que se incorporan en este documento a modo de referencia. De forma conjunta, Samsonov y los documentos de patente de Wai presentan varias variaciones de extracción con un disolvente líquido o fluido supercrítico, incluida la disolución de dióxido de uranio

tetraivalente con un complejo ácido-base que incluye fosfato de tributilo y ácido nítrico.

5 Los inventores de la presente divulgación reconocieron la necesidad de encontrar métodos y sistemas diseñados para la aplicación práctica de una tecnología de extracción más limpia y más eficiente para la recuperación de metales, tales como uranio, de materiales que contienen metal.

10 En la patente EP 0 389 801 A2 se presenta el proceso PUREX para la recuperación de uranio de un material de desecho que incluye el control de la velocidad de alimentación de uranio en un medio acuoso en respuesta a la densidad de una fase orgánica utilizada para la extracción.

15 En la Patente Estadounidense 2003/0183043 A1 se presenta un método para la extracción de especies metálicas utilizando fluidos supercríticos que contienen un agente de extracción. El método incluye la mejora de la eficiencia de extracción o disolución utilizando ultrasonidos.

20 Según la presente invención, se proporciona un método para recuperar metal de un material que contiene metal, cuyo método consiste en:

25 exponer un material que contiene metal a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante para formar un extracto que comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del agente complejante y al menos una porción de un metal del material que contiene metal; y que se caracteriza por la fase de

30 exponer al menos una porción del extracto a un agente de separación en un proceso de separación para formar un producto separado y un refinado, en donde el producto separado comprende al menos una porción del metal y al menos una porción del agente de separación, y el refinado comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y al menos una porción del agente complejante.

35 Preferentemente, el método comprende exponer el material que contiene metal que comprende el metal y material extraño a un agente de extracción en un proceso de extracción a contracorriente para formar un extracto y un residuo, en donde el agente de extracción comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante, el extracto comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del metal y al menos una porción del agente complejante, y el residuo comprende al menos una porción del material extraño.

40 Convenientemente, el método comprende:

45 exponer un extracto a un agente de separación en un proceso de separación para formar un producto en forma de arido y un refinado, en donde el extracto comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene metal que comprende un agente complejante y un metal, el producto separado comprende al menos una porción del metal y al menos una porción del agente de separación, y el refinado comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y al menos una porción del agente complejante; y

50 separar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una parte del agente complejante a base de disminuir la presión y/o aumentar la temperatura de al menos una porción del refinado, en donde tras la separación, al menos una porción del disolvente del refinado se convierte en un gas recuperado y al menos una porción del agente complejante del refinado se convierte en un agente complejante recuperado.

55 Ventajosamente, el método es un proceso sustancialmente continuo.

60 Preferentemente, el metal es uranio.

Convenientemente, el metal es plutonio.

65 Preferentemente, la concentración del metal en el material que contiene metal es inferior a aproximadamente un 30 % en peso.
Convenientemente, el material que contiene metal es ceniza de incineración.

Ventajosamente, el disolvente fluido supercrítico es un gas a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

60 Preferentemente, el disolvente fluido supercrítico es dióxido de carbono.
Ventajosamente, el agente de separación es agua.

Convenientemente, el agente oxidante es ácido nítrico.

65

Preferentemente, el agente complejante es fosfato de tributilo.

Ventajosamente, el proceso de separación es un proceso de separación a contracorriente.

- 5 Preferentemente, la exposición del extracto al agente de separación comprende pulverizar al menos una porción del agente de separación en el extracto.

Convenientemente, la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal al agente de extracción en un proceso semicontinuo de múltiples fases.

10 Preferentemente, la exposición del extracto al agente de separación comprende: introducir al menos una porción del extracto en un primer extremo de una columna de separación a contracorriente;

introducir al menos una porción del agente de separación en un segundo extremo de la columna de separación a contracorriente;

- 15 recoger al menos una porción del agente de separación cerca del primer extremo de la columna de separación a modo del producto separado; y

- 20 recoger al menos una porción del extracto cerca del segundo extremo de la columna de separación a modo del refinado.

Ventajosamente, la introducción de al menos una porción del agente de separación comprende introducir al menos una porción del agente de separación a modo de gotitas.

- 25 Preferentemente, la introducción de al menos una porción del agente de separación comprende pulverizar al menos una porción del agente de separación en el segundo extremo de la columna de separación.

- 30 Convenientemente, el material que contiene metal comprende el metal y un material extraño, y la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal al agente de extracción en un proceso de extracción a contracorriente para formar el extracto y un residuo que comprende al menos una porción del material extraño.

- 35 Preferentemente, la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende mover lotes del material que contiene metal entre dos o más estaciones en un primer orden y mover al menos una porción del agente de extracción entre las dos o más estaciones en un segundo orden opuesto al primer orden, de modo que el material que contiene metal entra en contacto con el agente de extracción que tiene una concentración del metal menor conforme disminuye la concentración del metal en el material que contiene metal.

- 40 Ventajosamente, el proceso de separación es un proceso de separación a contracorriente.

- 45 Convenientemente, el método además comprende separar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una parte del agente complejante a base de disminuir la presión y/o aumentar la temperatura de al menos una porción del refinado, en donde tras la separación, al menos una porción del disolvente fluido supercrítico del refinado se convierte en un gas recuperado y al menos una porción del agente complejante del refinado se convierte en un agente complejante recuperado.

Preferentemente, el método también comprende mezclar al menos una porción del agente complejante recuperado con al menos una porción del agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado.

- 50 Ventajosamente, el método también comprende mezclar al menos una porción del complejo ácido-base recuperado con al menos una porción del disolvente fluido supercrítico utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.

- 55 Convenientemente, la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado.

Ventajosamente, el método también comprende condensar al menos una porción del gas recuperado para formar un disolvente fluido supercrítico recuperado.

- 60 Preferentemente, el método también comprende mezclar al menos una porción del agente complejante recuperado con al menos una porción del agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado, y mezclar al menos una porción del complejo ácido-base recuperado con al menos una porción del disolvente fluido supercrítico recuperado utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.

- 65 Convenientemente, la exposición del material que contiene metal a un agente de extracción comprende exponer el

material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado.

Preferentemente, el método como un proceso sustancialmente continuo en el que el disolvente se mantiene de forma sustancialmente continua en forma de fluido supercrítico.

5 Ventajosamente, el método también comprende recargar el refinado con el agente oxidante para formar un agente de extracción recuperado.

10 Convenientemente, el método también comprende introducir disolvente fluido supercrítico de reposición, agente complejante de reposición o ambos en el agente de extracción recuperado.

Ventajosamente, la exposición del material que contiene metal a un agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado.

15 Preferentemente, la recarga del refinado comprende:

introducir al menos una porción del refinado en un primer extremo de una columna de recarga a contracorriente;

20 introducir al menos una porción del agente oxidante en un segundo extremo de la columna de recarga a contracorriente;

recoger al menos una porción del agente oxidante cerca del primer extremo de la columna de recarga a modo de un agente oxidante sobrante; y

25 recoger al menos una porción del refinado cerca del segundo extremo de la columna de recarga a modo del agente de extracción recuperado.

30 Convenientemente, la exposición de al menos una porción del extracto a un agente de separación comprende exponer al menos una porción del extracto a al menos una porción del agente oxidante sobrante. Ventajosamente, el método comprende:

35 exponer un material que contiene metal a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante para formar un extracto que comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico, un primer complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del agente complejante y al menos una porción de un primer metal del material que contiene metal, un segundo complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del agente complejante y al menos una porción de un segundo metal del material que contiene metal; y

40 exponer al menos una porción del extracto a un agente de separación en un proceso de separación para formar un primer producto separado, un segundo producto separado y un refinado, en donde el primer producto separado comprende al menos una porción del primer metal y al menos una porción del agente de separación, el segundo producto separado comprende al menos una porción del segundo metal y al menos una porción del agente de separación y el refinado comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y al menos una porción del agente complejante.

45 Preferentemente, el método comprende:

50 formar una solución que comprende un disolvente fluido supercrítico, un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante, un complejo que contiene gadolinio y el complejo ácido-base, y un complejo que contiene uranio que comprende uranio y el complejo ácido-base;

exponer la solución a un agente de separación, de modo que la concentración del agente oxidante presente en la solución disminuya;

55 recoger un primer producto separado que comprende al menos una porción del complejo que contiene gadolinio y al menos una porción del agente de separación;

60 recoger un segundo producto separado que comprende al menos una porción del complejo que contiene uranio y al menos una porción del agente de separación, en donde el segundo producto separado se recoge después del primer producto separado.

Convenientemente, el método es un método para la extracción de uranio de un material que contiene uranio que comprende:

65 exponer un material que contiene uranio a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico

y un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante para formar un extracto que comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene uranio que comprende uranio y al menos una porción del agente complejante;

5 mover lotes del material que contiene uranio entre dos o más estaciones en un primer orden y mover al menos una porción del agente de extracción entre las dos o más estaciones en un segundo orden, opuesto al primero, de modo que el material que contiene uranio entre en contacto con el agente de extracción con una concentración de uranio menor conforme disminuye una concentración de uranio en el material que contiene uranio;

10 introducir al menos una porción del extracto en un primer extremo de una columna de separación a contracorriente;
introducir un agente de separación en un segundo extremo de la columna de separación a contracorriente;

15 recoger al menos una porción del agente de separación cerca del primer extremo de la columna de separación a modo de un producto separado;

recoger al menos una porción del extracto cerca del segundo extremo de la columna de separación a modo de un refinado.

20 separar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una porción del agente complejante reduciendo la presión y/o aumentando la temperatura de al menos una porción del refinado;

recuperar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una porción del refinado a modo de gas recuperado;

25 recuperar al menos una porción del agente complejante de al menos una porción del refinado a modo de un agente complejante recuperado; y

30 reciclar al menos una porción del agente complejante recuperado mezclando al menos una porción del agente complejante recuperado con al menos una porción del agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado.

Ventajosamente, el disolvente fluido supercrítico es un gas a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

35 Preferentemente, el disolvente fluido supercrítico es dióxido de carbono.

Ventajosamente, el agente de separación es agua.

Convenientemente, el agente complejante es fosfato de tributilo.

40 Preferentemente, la introducción del agente de separación comprende introducir el agente de separación a modo de gotitas.

45 Convenientemente, la introducción del agente de separación comprende pulverizar el agente de separación en el segundo extremo de la columna de separación.

Ventajosamente, el método también comprende mezclar el complejo ácido-base recuperado con el disolvente fluido supercrítico utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.

50 Convenientemente, la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer al menos una porción del material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado. Preferentemente, el método también comprende condensar al menos una porción del gas recuperado para formar un disolvente fluido supercrítico recuperado.

55 Ventajosamente, el método también comprende mezclar al menos una porción del complejo ácido-base recuperado con al menos una porción del disolvente fluido supercrítico recuperado utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.

60 Preferentemente, la exposición del material que contiene uranio al agente de extracción comprende exponer al menos una porción del material que contiene uranio a al menos una porción del agente de extracción recuperado.

La presente invención también proporciona un sistema para la recuperación de metal de un material que contiene metal, cuyo sistema comprende:

65 un dispositivo de extracción que comprende una estación que incluye un contenedor configurado para contener un

- lote de material que contiene metal sólido y para exponer el lote de material que contiene metal sólido a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico y que se caracteriza por un dispositivo de separación a contracorriente configurado para exponer un extracto del dispositivo de extracción a un agente de separación para formar un producto separado y un refinado, en donde el extracto comprende el disolvente fluido supercrítico.
- 5
Convenientemente, el sistema también comprende un mezclador estático para mezclar un complejo ácido-base con el disolvente fluido supercrítico para formar el agente de extracción.
- 10
Preferentemente, el dispositivo de extracción a contracorriente comprende una columna de separación a contracorriente, y la estación, la columna de separación a contracorriente, o ambas, están configuradas para soportar presiones internas superiores a 20 atmósferas aproximadamente.
- Ventajosamente, la estación está configurada para mezclar mecánicamente el lote de material que contiene metal sólido durante la extracción.
- 15
Convenientemente, la estación comprende un dispositivo emisor de ultrasonidos para aplicar vibraciones ultrasónicas al lote de material que contiene metal sólido durante la extracción.
- 20
Ventajosamente, el contenedor es alargado con un primer extremo y un segundo extremo, incluyendo el primer extremo una entrada para el agente de extracción y el segundo extremo una salida para el agente de extracción.
- Preferentemente, la salida para el agente de extracción comprende un filtro.
- 25
Convenientemente, el filtro comprende metal sinterizado.
- Ventajosamente, el dispositivo de separación a contracorriente comprende una columna de separación con un primer extremo que comprende una entrada para el extracto y una salida para el producto de separación, y un segundo extremo que comprende una entrada para el agente de separación y una salida para el refinado.
- 30
Preferentemente, la entrada para el agente de separación comprende un pulverizador.
- Convenientemente, el dispositivo de separación a contracorriente comprende una columna de separación que contiene un medio mejorador de la superficie para aumentar el contacto entre el agente de separación y el extracto.
- 35
Preferentemente, el medio de separación comprende una malla metálica o de plástico.
- Ventajosamente, el sistema comprende además un dispositivo de reciclaje que comprende un separador configurado para reducir la presión y/o aumentar la temperatura del refinado.
- 40
Convenientemente, el dispositivo de reciclaje comprende además un mezclador de complejos ácido-base para mezclar un agente complejante recuperado, recuperado del refinado con un agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado.
- Ventajosamente, el dispositivo de reciclaje comprende además un condensador para condensar un gas recuperado, recuperado del refinado, para formar un disolvente recuperado en forma de fluido supercrítico.
- 45
Preferentemente, el dispositivo de reciclaje comprende además un mezclador estático para mezclar el complejo ácido-base recuperado con el disolvente recuperado para formar un agente de extracción recuperado.
- 50
Convenientemente, el sistema también comprende un dispositivo de reciclaje que comprende una columna de recarga configurada para exponer el refinado al agente oxidante para formar un agente de extracción recuperado.
- Ventajosamente, el sistema también comprende una cámara de compensación para contener el agente de extracción recuperado que sale de la columna de recarga.
- 55
Convenientemente, la cámara de compensación tiene una entrada para recibir el disolvente fluido supercrítico de reposición.
- Ventajosamente, el dispositivo de separación a contracorriente comprende una primera columna de separación y una segunda columna de separación dispuestas en serie, en donde la primera columna de separación tiene una salida para el extracto encaminada hasta una entrada para el extracto que hay en la segunda columna de separación.
- 60
Preferentemente, la primera columna de separación está configurada principalmente para separar el agente oxidante del extracto, y la segunda columna de separación está configurada principalmente para separar el metal del extracto.
- 65

Breve descripción de los dibujos

- 5 La FIG. 1 es un diagrama de fases para el dióxido de carbono.
- La FIG. 2 es una ilustración esquemática de una realización del sistema presentado en donde el dispositivo de separación incluye una columna de separación.
- 10 La FIG. 3 es una ilustración esquemática de una realización del sistema presentado en donde el dispositivo de separación incluye dos columnas de separación.
- La FIG. 4 es una ilustración esquemática de una realización del sistema presentado en donde el dispositivo de reciclaje incluye una columna de recarga.
- 15 La FIG. 5 es una ilustración esquemática simplificada de una realización del sistema presentado, que fue modelado para optimizar los parámetros del proceso, tal y como se describe en el Ejemplo 1.
- La FIG. 6A es una vista en planta de la realización ilustrada en la FIG. 5, que incluye tuberías.
- 20 La FIG. 6B es una ilustración esquemática de la realización ilustrada en la FIG. 5, que incluye tuberías.
- La FIG. 7A es una vista en planta de la realización ilustrada en la FIG. 5, que incluye dimensiones.
- La FIG. 7B es una ilustración esquemática de la realización ilustrada en la FIG. 5, que incluye dimensiones.
- 25 La FIG. 8 es un diagrama de las tuberías y de la instrumentación de la realización ilustrada en la FIG. 5.
- La FIG. 9 es una ilustración esquemática de un aparato experimental para separar gadolinio de una fase de dióxido de carbono supercrítico.
- 30

Exposición detallada

35 A lo largo de esta divulgación, los términos singulares “un”, “una” y “el” incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Del mismo modo, se pretende que la palabra “o” incluya “y” a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Con la referencia a los fluidos de proceso y a otros materiales utilizados en o generados por el método o el sistema presentados se pretende incluir todas o cualquier porción de las cantidades precedentes a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, después del antecedente “un disolvente”, el término “el disolvente” se referirá a todas las porciones o a cualquier porción de la cantidad de disolvente contempladas por el antecedente a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

40

Los términos siguientes podrán estar abreviados en esta divulgación de la manera siguiente: atmósfera (atm)”, presión crítica (Pc), temperatura crítica (Tc), centímetro cúbico (cc), agua desionizada (DIW), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), gramo (g), fluoroacetilacetona (HFA), kilogramo (kg), válvula de control del nivel (LCV), litro (L), litros por hora (LPH), molar (M), resonancia magnética nuclear (NMR), válvula de control de la presión (PCV), bomba (P), válvula de seguridad (SV), depósito (TK), tenoiltrifluoroacetona (TTA), fosfato de tributilo (TBP) y óxido de trioctilfosfina (TOPO).

45

En el presente documento se presenta un método para la recuperación de metal de un material que contiene metal y un sistema que puede ser utilizado con el método presentado. El método y el sistema presentados se basan en la extracción directa de un metal con un agente de extracción que incluye un disolvente fluido supercrítico. Algunas realizaciones del método presentado pueden utilizarse para generar soluciones acuosas con altas concentraciones del metal de interés, tales como concentraciones superiores a un 5 % en peso aproximadamente, superiores a un 10 % en peso aproximadamente o superiores a un 12 % en peso aproximadamente, a partir de materiales de partida con unas concentraciones del metal de interés relativamente bajas, tales como concentraciones inferiores a un 30 % en peso aproximadamente, inferiores a un 20 % en peso aproximadamente o inferiores a un 15 % en peso aproximadamente.

50

55

El método y el sistema presentados son especialmente útiles para la recuperación de uranio de materiales que contienen uranio. Tal y como se ha mencionado anteriormente, los enfoques convencionales para la recuperación de uranio presentan muchas desventajas, incluidos un alto coste y la generación de grandes cantidades de desechos peligrosos. La extracción directa con un agente de extracción que incluya un disolvente líquido o fluido supercrítico tiene potencial como limpiador y como una alternativa más eficiente a los procesos de recuperación de uranio convencionales. Por ejemplo, la extracción presentada puede realizarse opcionalmente sin una fase de disolución en ácido nítrico independiente. Esto reduce o elimina la generación de óxidos gaseosos de nitrógeno, reduce la

60

65

cantidad de efluentes líquidos que contienen nitratos y reduce la cantidad y la toxicidad del desecho sólido residual.

En la extracción de uranio, el método presentado puede utilizarse para generar una solución de nitrato de uranilo de alta concentración que resulta más eficiente de procesar en un producto final que la solución de nitrato de uranilo de baja concentración normalmente producida mediante la disolución en ácido nítrico del proceso PUREX. De hecho, cuando la extracción presentada se aplica a un material que contiene uranio con muy pocos contaminantes que no son de uranio, la solución de nitrato de uranilo producida mediante la extracción puede, en algunos casos, estar lo suficientemente concentrada para poder convertirla directamente en un producto final, tal como UO₂, sin necesidad de otros tratamientos.

Método

Se presentan realizaciones de un método para la separación y recuperación de metal de un material que contiene metal utilizando un disolvente fluido supercrítico. Las realizaciones presentadas son especialmente adecuadas para la recuperación de uranio de un material que contiene uranio. Algunas de las realizaciones del método presentado incluyen una o más de las tres fases siguientes: (1) extracción, (2) separación y (3) reciclaje. Estas fases se describen de forma más detallada a continuación.

Extracción

Algunas realizaciones del método presentado empiezan por una fase de extracción. En esta fase, el material que contiene metal se pone en contacto con un agente de extracción. El agente de extracción puede incluir un disolvente fluido supercrítico, un agente oxidante y un agente complejante. Muchos de los disolventes especialmente adecuados para la extracción de metales son relativamente no polares. Los agentes oxidantes más efectivos, tales como el ácido nítrico, no son solubles en disolventes no polares. No obstante, puede conseguirse que estos agentes oxidantes sean solubles incorporándolos en un complejo ácido-base. Por ejemplo, cuando el ácido nítrico está enlazado a un compuesto tal como el TBP, el complejo ácido-base resultante es altamente soluble en varios disolventes no polares, incluido el dióxido de carbono. Por lo tanto, el TBP es capaz de actuar como vehículo para introducir ácido nítrico en el disolvente.

Realizaciones de la extracción presentada pueden realizarse con disolventes en forma de fluido supercrítico. Un compuesto existe como fluido supercrítico cuando está a una temperatura y a una presión superiores a una temperatura y una presión críticas características del compuesto. La FIG. 1 es un diagrama de fases para el dióxido de carbono en el que se muestran las condiciones necesarias para producir dióxido de carbono líquido y dióxido de carbono supercrítico. Los materiales en un estado supercrítico muestran las propiedades tanto de un gas como de un líquido. Los fluidos supercríticos normalmente son capaces de actuar como disolventes, al igual que los líquidos supercríticos, pero también presentan además el poder de penetración mejorado de los gases.

Durante la extracción de metales, tales como uranio, con un complejo ácido-base que incluye un agente oxidante y un agente oxidante, el agente oxidante oxida el metal y el agente complejante se une al metal haciéndolo más soluble en el disolvente que antes del complejamiento. Una vez oxidado, el metal puede formar complejos estables con el complejo ácido-base. Por ejemplo, en la extracción de uranio con ácido nítrico como agente oxidante y TBP como agente complejante, el uranio puede formar UO₂(NO₃)₂ * 2TBP. El uranio, gadolinio, plutonio y otros muchos lantánidos y actínidos son capaces de enlazarse a un gran número de ligandos. El proceso presentado es especialmente adecuado para la recuperación de estos metales. La mayoría del resto de los metales no comparte esta propiedad y no son capaces de formar complejos estables con complejos ácido-base tales como TBP-HNO₃. Estos metales pueden recuperarse añadiendo un agente quelante separado al agente de extracción.

Uno de los objetivos de la fase de extracción es concentrar metal en la fase que incluye el agente complejante. Si la fase que incluye el agente complejante tiene una alta concentración del metal a recuperar, se mejora la eficiencia de la fase de separación. Una manera de aumentar la concentración del metal a recuperar en la fase que incluye el agente complejante es reduciendo la cantidad de agente complejante en el agente de extracción al cual se expone el material que contiene metal. No obstante, este método puede aumentar drásticamente el tiempo de extracción requerido y, por tanto, reducir la eficiencia del proceso de extracción.

Mediante la utilización de un proceso de extracción a contracorriente, pueden obtenerse resultados parecidos o mejores sin poner en peligro la eficiencia. El proceso de extracción a contracorriente presentado se aparta de los procesos de extracción de un solo lote convencionales. En un proceso de un solo lote, el gradiente de concentración entre el material que contiene metal y la fase que incluye el agente complejante disminuye con el tiempo. El proceso de extracción a contracorriente presentado mantiene el gradiente de concentración al mover el agente de extracción y el material que contiene metal durante la extracción.

En algunas realizaciones del proceso de extracción a contracorriente presentado, el agente de extracción se mueve a lo largo del proceso de extracción en una primera dirección y el material que contiene metal se mueve a lo largo del proceso de extracción en una segunda dirección, contraria a la primera dirección. A medida que el agente de

extracción se mueve en la primera dirección, la concentración de metal en la fase que incluye el agente complejante aumenta. A medida que el material que contiene metal se mueve en la segunda dirección, la concentración de metal en el material que contiene metal disminuye. De este modo, el material que contiene metal con la concentración más alta de metal, a saber, el material que contiene metal que todavía no se ha visto expuesto al agente de extracción, se expone primero al agente de extracción que ya ha sido utilizado para extraer el metal de cada uno del resto de los lotes de la serie. Solo el material que contiene metal con una alta concentración de metal es capaz de cargar este agente de extracción utilizado con metal adicional. De forma parecida, en el otro extremo de la serie, el material que contiene metal con la concentración más alta del metal se expone a un agente de extracción nuevo, ya que de lo contrario habría un gradiente de concentración insuficiente para que se produzca la extracción. La operación a contracorriente permite que el proceso presentado mantenga un gradiente de concentración entre el material que contiene metal y la fase que incluye el agente complejante a lo largo de todo el proceso.

Algunas realizaciones del proceso de extracción a contracorriente presentado son procesos semicontinuos, de múltiples fases. Los procesos semicontinuos de múltiples fases pueden resultar útiles, por ejemplo, cuando resulta difícil mover de manera continua el material que contiene metal o cuando la extracción requiere largos períodos de contacto entre el material que contiene metal y el agente de extracción. En algunas realizaciones presentadas, se colocan lotes del material que contiene metal en estaciones de extracción separadas. El agente de extracción se introduce en serie en estas estaciones, alimentando el agente de extracción utilizado de una estación la estación siguiente en un primer orden. El agente de extracción se puede mover de manera continua o se puede mantener en cada una de las estaciones durante un período de extracción antes de ser liberado a la siguiente estación. A medida que el metal es recuperado del material que contiene metal, los lotes del material que contiene metal se pueden mover de una estación de extracción a la siguiente estación de extracción en un segundo orden contrario al primer orden. Cuando los lotes de metal han alcanzado el final de la serie de estaciones, el material que contiene metal está al menos parcialmente empobrecido del metal y puede denominarse residuo. Este residuo es menos tóxico que el material que contiene metal antes de la extracción y su eliminación presenta menos problemas.

Las realizaciones semicontinuas de múltiples fases de la fase de extracción presentada pueden utilizarse con cualquier número de estaciones. En general, cuanto mayor sea el número de estaciones más completa será la separación. La totalidad de la separación también puede depender del tiempo de extracción. En algunas realizaciones, los lotes de material que contienen metal permanecen en cada una de las estaciones durante una cantidad de tiempo predeterminada o durante un período de tiempo efectivo para retirar una cierta cantidad de metal. En total, el material que contiene metal puede ser expuesto, por ejemplo, al agente de extracción durante períodos de tiempo variables, tal y como comprenderán aquellas personas versadas en la técnica. Generalmente el período de tiempo es entre 30 minutos y 120 minutos aproximadamente, normalmente entre 40 minutos y 100 minutos aproximadamente, y más corrientemente entre 50 minutos y 80 minutos aproximadamente. El caudal del agente de extracción a lo largo de la fase de extracción puede ser, por ejemplo, de entre 2 litros por hora y 10 litros por hora aproximadamente, normalmente entre 3 litros por hora y 8 litros por hora aproximadamente y más corrientemente entre 4 litros por hora y 7 litros por hora aproximadamente. La fase de extracción puede configurarse de modo que se retiren distintas cantidades de metal del material que contiene metal, tales como entre un 60 % y un 100 % aproximadamente del metal, normalmente entre un 80 % y un 100 % aproximadamente del metal y más corrientemente entre un 85 % y un 100 % aproximadamente del metal.

Separación

La invención incluye una fase de separación después de la fase de extracción. Tras la extracción del metal del material que contiene metal y tras finalizar la fase de extracción total, al agente de extracción puede denominarse extracto. El extracto normalmente contiene el disolvente y complejos que incluyen el metal y el complejo ácido-base. La finalidad de la fase de separación es separar el metal del extracto. La separación puede conseguirse, por ejemplo, exponiendo el extracto a un agente de separación que tenga una afinidad mayor al metal que el extracto. A modo de teoría, y sin limitar las realizaciones presentadas a dicha teoría, el agente oxidante presente en el extracto normalmente tiene una alta afinidad al agente de separación y es el primer componente del extracto que se separa. A medida que la concentración del agente oxidante disminuye, los complejos que contienen metal se disocian y los iones metálicos migran al agente de separación. Para mantener el agente de separación separado del extracto, resulta útil seleccionar un agente de separación que sea inmisible con, o al menos que se pueda separar de, el extracto.

Si en el extracto hay presentes dos o más metales diferentes, la fase de separación también puede resultar útil para separar estos metales. Los iones metálicos con cargas diferentes, por ejemplo, forman complejos con diferentes números de complejos ácido-base y, por lo tanto, pueden separarse de sus complejos ácido-base asociados a diferentes valores de pH. El pH del extracto puede determinarse sobre todo por la concentración de agente oxidante. Los metales con cargas más altas requieren un mayor número de aniones para neutralizar su carga y pueden disociarse de sus complejos que contienen metal correspondientes a concentraciones más altas del agente oxidante.

La separación de los diferentes metales del extracto es especialmente útil para el procesamiento de barras de

combustible nuclear gastado y de otros materiales de desecho que contienen tanto uranio como gadolinio. Las partículas que contienen gadolinio normalmente se introducen en barras de combustible a modo de veneno combustible para contener los productos de fisión. Tanto el uranio como el gadolinio forman complejos estables con complejos ácido-base, tales como TBP-HNO₃, a altas concentraciones del agente oxidante y, por tanto, se pueden solubilizar en disolventes no polares, tales como el dióxido de carbono supercrítico. No obstante, el ión de uranio normalmente tiene una carga de más dos mientras que el ión de gadolinio normalmente tiene una carga de más tres. Si el anión ácido del agente oxidante tiene una carga más uno, el uranio se asociará a dos complejos ácido-base, mientras que el gadolinio se asociará a tres complejos ácido-base. En la fase de separación, a medida que el agente oxidante migra al agente de separación, los complejos que contienen gadolinio se disociarán antes que los complejos que contienen uranio. Por lo tanto, el uranio y el gadolinio pueden separarse fraccionando el producto separado. En algunas realizaciones, el gadolinio entra en el agente de separación cuando la concentración del agente oxidante en el extracto es entre 2 M y 3 M aproximadamente y el uranio que entra en el agente de separación cuando la concentración del agente oxidante en el extracto es entre 0,1 M y 0,5 M aproximadamente.

Antes y durante la fase de separación, el disolvente se encuentra en forma supercrítica. Para proporcionar volúmenes adecuados para la fase de separación, el disolvente se puede separar del extractor y sustituirlo por un disolvente nuevo que fluya en una corriente continua.

La fase de separación puede ser un proceso a contracorriente. Mientras el extracto se mueve a lo largo del proceso en una primera dirección, el agente de separación se mueve a lo largo del proceso en una segunda dirección opuesta a la primera dirección. El agente de separación a menudo tiene una mayor afinidad por el agente oxidante que por el metal. Por ejemplo, la solubilidad del ácido nítrico en ciertos agentes de separación acuosos, tales como el agua, es mayor que la solubilidad de los iones de uranio en estos agentes de separación. Además de maximizar el gradiente de concentración, el diseño a contracorriente puede permitir la retirada tanto del agente oxidante como la del metal. En cambio, si los dos líquidos se mueven en la misma dirección, el agente de separación se cargaría rápidamente con el agente oxidante y sería entonces incapaz de retirar una cantidad significativa del metal.

Cuando la diferencia de solubilidad entre el agente oxidante y el metal es especialmente alta, puede resultar útil separar la fase de separación en dos o más fases. En una primera fase puede retirarse, por ejemplo, el soluto con la solubilidad más alta en el agente de separación, tal como el agente oxidante. A continuación, el extracto puede ser encaminado a una segunda fase en la que se utiliza un agente de separación nuevo para retirar el componente menos soluble, tal como el metal. De este modo, la presencia del componente más soluble no inhibe significativamente la retirada del componente menos soluble. También pueden ser útiles múltiples fases para separar diferentes metales que entran en el agente de separación bajo condiciones diferentes y en momentos diferentes durante el proceso de separación, tal como el uranio y el gadolinio.

La eficiencia del proceso de separación se ve afectada por la cantidad de contacto entre el agente de separación y el extracto. Dado que el agente de separación y el extracto son inmiscibles, conseguir este contacto puede resultar difícil. En algunas realizaciones presentadas, el agente de separación se pulveriza en el extracto. La acción de pulverización crea pequeñas gotitas con un área de superficie colectiva bastante mayor que el área de superficie de masas mayores de líquido. El área de superficie más grande de las gotitas sirve como interfaz mayor entre el agente de separación y el extracto, lo que mejora la tasa de transferencia de masa. En algunas realizaciones presentadas, el extracto fluye a través de un medio de separación con una elevada área de superficie lo que ayuda a evitar que las gotitas se unan prematuramente.

Tras la recogida del metal, el agente de separación puede salir de la fase de separación a modo de un producto separado. El disolvente sale de la fase de separación con el agente complejante a modo de refinado. En una realización en la que el metal es uranio, el agente de separación es agua y el agente oxidante es ácido nítrico, el producto separado puede ser una solución concentrada de nitrato de uranio. La disolución directa de materiales que contienen uranio con ácido nítrico, tal como en el proceso PUREX, también puede producir una solución de nitrato de uranio, pero la solución de nitrato de uranio producida según el método presentado normalmente es mucho más concentrada que la producida a través del proceso PUREX. Por lo tanto, se necesitan un menor número de fases adicionales, de necesitarse alguna, antes de que la solución de nitrato de uranio producida según el método presentado pueda ser convertida en un producto final, tal como UO₂. En cambio, la solución de nitrato de uranio producida mediante el proceso PUREX normalmente es diluida y requiere fases adicionales, como extracciones líquido-líquido adicionales, para concentrar el uranio. Esto sucede sobre todo cuando el proceso PUREX se aplica para recuperar uranio de materiales con una concentración relativamente baja de uranio, tal como ceniza de incineración, y cuando el proceso PUREX se aplica para recuperar uranio de materiales que contienen un metal adicional, tal como gadolinio.

Los caudales del agente de extracción y del agente de separación pueden afectar la cantidad de metal retirado de la fase incluyendo el agente complejante. El caudal del agente de extracción puede ser, por ejemplo, de entre 10 litros por hora y 100 litros por hora aproximadamente, entre 15 litros por hora y 50 litros por hora aproximadamente o entre 20 litros por hora y 30 litros por hora aproximadamente. El caudal del agente de separación puede ser, por ejemplo, de entre 1 litro por hora y 8 litros por hora aproximadamente, entre 1,5 litros por hora y 5 litros por hora

aproximadamente o entre 2 litros por hora y 3 litros por hora aproximadamente. El tiempo total del ciclo para la fase de separación puede ser, por ejemplo, de entre 30 minutos y 120 minutos aproximadamente, entre 40 minutos y 100 minutos aproximadamente o entre 50 minutos y 80 minutos aproximadamente. La cantidad de metal retirado del agente de extracción puede ser, por ejemplo, de entre un 50 % y un 100 % aproximadamente, entre un 70 % y un 100 % aproximadamente o entre un 90 % y un 100 % aproximadamente.

Reciclaje

Algunas realizaciones del método presentado incluyen una fase de reciclaje. El reciclaje limita la cantidad de desechos peligrosos producidos a través del proceso y tiene el potencial de reducir el coste general del proceso. La fase de reciclaje puede incluir reciclar varios materiales utilizados o formados durante el proceso, tales como el agente complejante, el disolvente, o ambos. Tal y como se ha mencionado anteriormente, en algunas realizaciones presentadas, el agente complejante y el disolvente pueden salir de la fase de separación a modo de refinado.

Este refinado se diferencia del agente de extracción en que se ha consumido al menos una porción del agente oxidante.

De este modo, el refinado normalmente no se recicla directamente en la fase de extracción sin un procesamiento adicional.

En algunas realizaciones presentadas, el disolvente se separa del agente complejante reduciendo la presión y/o aumentando la temperatura del refinado. Tras la separación, el disolvente del refinado se convierte en un gas recuperado y el agente complejante del refinado se convierte en un agente complejante recuperado. El agente complejante recuperado puede combinarse con el agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado. El gas recuperado se puede condensar para formar un disolvente recuperado en forma de líquido o de fluido supercrítico. El complejo ácido-base recuperado se puede combinar bien con el disolvente recuperado o bien con disolvente nuevo para formar un agente de extracción recuperado. Después de su preparación, el agente de extracción recuperado se puede introducir en el proceso en la fase de extracción, tal y como se ha descrito anteriormente.

En las realizaciones que incluyen una fase de reciclaje, la eficiencia de la fase de separación afecta a la eficiencia de la fase de extracción. Normalmente, la fase de separación no retira el 100 % del metal de la fase que incluye el agente complejante. El metal restante es transportado en el refinado y, a continuación, incorporado en el agente complejante recuperado, el complejo ácido-base recuperado y el agente de extracción recuperado.

La presencia de metal en el agente de extracción reduce la eficiencia de la fase de extracción. Por lo tanto, resulta útil separar la mayor cantidad posible de metal en la fase de separación.

Otro enfoque a la fase de reciclaje es recargar el refinado con agente oxidante sin separar el disolvente. Por ejemplo, el refinado puede introducirse en un extremo de una columna a contracorriente mientras el agente oxidante se introduce en el extremo opuesto. A medida que el refinado entra en contacto con el agente oxidante dentro de la columna, cualquier agente complejante presente puede combinarse con el agente oxidante para reformar el complejo ácido-base. El refinado recargado se puede encaminar entonces a la fase de extracción y utilizar como agente de extracción recuperado.

Sistema

La FIG. 2 ilustra una realización del sistema presentado para la recuperación de un metal de un material que contiene metal. El sistema 10 mostrado en la FIG. 2 incluye un dispositivo de extracción 12, un dispositivo de separación 14 y un dispositivo de reciclaje 16. El dispositivo de extracción 12 incluye una primera estación 18 y una segunda estación 20. El dispositivo de separación 14 incluye una columna de separación 22. El dispositivo de reciclaje 16 incluye un separador 24, un mezclador de complejos ácido-base 26, un condensador 28, un depósito para el disolvente 30 y un mezclador estático 32.

Durante su funcionamiento, la primera estación 18 contiene un primer lote de material que contiene metal 34 y la segunda estación 20 contiene un segundo lote de material que contiene metal 36. El agente de extracción entra en la segunda estación 20 a través de una entrada para el agente de extracción que hay en la segunda estación 38. Tras la extracción del metal del segundo lote de material que contiene metal 36, el agente de extracción sale de la segunda estación 20 a través de una salida para el agente de extracción que hay en la segunda estación 40 y es encaminado a la primera estación 18 a través de la entrada para el agente de extracción que hay en la primera estación 42. Tras la extracción del metal del primer lote de material que contiene metal 34, el agente de extracción sale de la primera estación 18 a través de una salida para el agente de extracción que hay en la primera estación 44. Durante la extracción, el segundo lote de material que contiene metal 36 se saca de la segunda estación 20 y, a continuación, se sigue procesando o se desecha. El primer lote de material que contiene metal 34 se saca de la primera estación 18 y se introduce en la segunda estación 20. En general, el agente de extracción se mueve a lo largo de la fase de extracción en una primera dirección y el material que contiene metal se mueve a lo largo de la

fase de extracción en una segunda dirección opuesta a la primera dirección que se indica con las flechas 46.

El movimiento del material que contiene metal 34, 36 es facilitado por un primer contenedor 48 y un segundo contenedor 50, que se encuentran ubicados en la primera y en la segunda estaciones 18, 20, respectivamente. El primer y el segundo contenedor 48, 50 son desmontables e intercambiables entre la primera y la segunda estación 18, 20. El primer y el segundo contenedor 48, 50 también están configurados para maximizar el contacto entre el agente de extracción y el material que contiene metal 34, 36. El primer y el segundo contenedor 48, 50 son ambos alargados. El agente de extracción es encaminado directamente al interior del primer y del segundo contenedor 48, 50 por sus extremos superiores y es forzado a desplazarse a todo lo largo de cada contenedor a través del material que contiene metal hasta que alcanza un primer y un segundo filtro 51, 52 que se encuentran ubicados en la parte inferior del primer y del segundo contenedor 48, 50, respectivamente. El primer y el segundo filtro 51, 52 permiten el paso del agente de extracción, al tiempo que bloquean el paso del material que contiene metal.

Una vez que el agente de extracción sale del dispositivo de extracción 12, puede denominarse extracto. El extracto entra en la columna de separación 22 por una entrada para el extracto 53. A medida que el extracto se mueve hacia arriba de la columna de separación 22 hacia una salida para el refinado 54, un agente de separación se mueve en sentido descendente de la columna de separación 22 desde una entrada para el agente de separación 56 hasta una salida para el producto separado 58. La entrada para el extracto 53 y la salida para el producto separado 58 se encuentran ubicadas cerca de un primer extremo 60 de la columna de separación 22. La salida para el refinado 54 y la entrada para el agente de separación 56 se encuentran ubicadas cerca de un segundo extremo 62 de la columna de separación 22. El primer extremo 60 de la columna de separación 22 y el segundo extremo 62 de la columna de separación 22 son los extremos inferior y superior, respectivamente.

El producto separado que sale de la columna de separación 22 avanza para seguir siendo procesado. El refinado se mueve hasta el interior del dispositivo de reciclaje 16. El refinado entra primero en el separador 24 a través de una entrada para el refinado que hay en el separador 64. Dentro del separador 24, la presión se reduce y el refinado se separa en un gas recuperado 66 y en un agente complejante recuperado 68. El gas recuperado 66 sale del separador 24 y, a continuación, fluye hasta el interior del condensador 28. El condensador 28 convierte el gas recuperado 66 en un disolvente recuperado que fluye hasta el interior del depósito para el disolvente 30. Entretanto, el agente complejante recuperado 68 fluye saliendo del separador 24 y entra en el mezclador del complejo ácido-base 26. En el mezclador del complejo ácido base 26 entra un agente oxidante a través de una entrada para el agente oxidante que hay en el mezclador del complejo ácido-base 70. Un mezclador 72 combina el agente oxidante con el agente complejante recuperado para formar un complejo ácido-base recuperado. El complejo ácido-base recuperado sale del mezclador de ácido-base 26 y es combinado con el disolvente recuperado que sale del depósito de disolvente 30 con el mezclador estático 32. Tras ser mezclado por el mezclador estático 32, el disolvente recuperado y el agente complejante recuperado 68 forman un agente de extracción recuperado que fluye hasta el interior de dispositivo de extracción 12 por la entrada para el agente de extracción de la segunda estación 38.

La FIG. 3 ilustra un sistema 80, que es otra realización del sistema presentado para la recuperación de un metal de un material que contiene metal. Los números de referencia de la FIG. 2 se repiten en la FIG. 3 para indicar elementos similares o idénticos. La diferencia principal entre el sistema 80 de la FIG. 3 y el sistema 10 de la FIG. 2 es que el dispositivo de separación 14 del sistema 80 de la FIG. 3 incluye una primera y una segunda columna de separación 22, 82, mientras que el dispositivo de separación 14 del sistema 10 de la FIG. 2 solo incluye una columna de separación 22. En el sistema 80, el refinado de la primera columna de separación 22 se expone a un agente de separación nuevo en la segunda columna de separación 82.

Respecto a la FIG. 3, al refinado, después de salir de la primera columna de separación 22, pueden denominarse refinado intermedio. El refinado intermedio es encaminado al interior de la segunda columna de separación 82 a través de una entrada para el refinado intermedio 84. A medida que el refinado intermedio se mueve hacia arriba de la segunda columna de separación 82 hacia una salida para el refinado final 86, el agente de separación se mueve en sentido descendente hacia la segunda columna de separación 82 desde una segunda entrada para el agente de separación 88 hasta una segunda salida del producto separado 90. La entrada para el refinado intermedio 84 y la segunda salida para el producto separado 90 se encuentran ubicadas cerca de un primer extremo 92 de la segunda columna de separación 82. La salida para el refinado final 86 y la segunda entrada para el agente de separación 88 se encuentran ubicadas cerca de un segundo extremo 94 de la segunda columna de separación 82. El primer extremo 92 de la segunda columna de separación 82 y el segundo extremo 94 de la segunda columna de separación 82 son los extremos inferior y superior, respectivamente. Desde la segunda columna de separación 82, el refinado final es encaminado hasta el interior del separador 24 a través de la entrada para el refinado del separador 64. El producto separado de la primera columna de separación 22 y el producto separado de la segunda columna de separación 82 normalmente son procesados por separado. Alternativamente, los productos separados se pueden combinar para seguirlos procesando.

La FIG. 4 ilustra otra realización más del sistema presentado. Los números de referencia de las FIGS. 2 y 3 se repiten en la FIG. 4 para indicar elementos similares o idénticos. El sistema 100 es similar al sistema 80 ilustrado en la FIG. 3, excepto en lo que al dispositivo de reciclaje 16 se refiere. En el sistema 100, el dispositivo de reciclaje 16

5 incluye una columna de recarga 102 configurada para recibir el refinado que sale de la segunda columna de separación 82. La columna de recarga 102 tiene un primer extremo 104 y un segundo extremo 106. El refinado entra en la columna de recarga 102 por una entrada para el refinado que hay en la columna de recarga 108 cerca del primer extremo 104 de la columna de recarga 102. El agente oxidante entra en la columna de recarga 102 por una
10 entrada para el agente oxidante que hay en la columna de recarga 110 cerca del segundo extremo 106 de la columna de recarga 102. A medida que el refinado entra en contacto con el agente oxidante que se encuentra dentro de la columna de recarga 102, el agente complejante que se encuentra dentro del refinado se combina con el agente oxidante para reformar el complejo ácido-base. A continuación, un agente de extracción recuperado que incluye el disolvente y el complejo ácido-base reformado sale de la columna de recarga 102 por una salida para el agente de extracción recuperado 112 que se encuentra ubicada cerca del segundo extremo 106 de la columna de recarga 102. El agente oxidante sobrante sale de la columna de recarga 102 por una salida para el agente oxidante sobrante 114 que se encuentra ubicada cerca del primer extremo 104 de la columna de recarga 102.

15 Tras salir de la columna de recarga 102, el agente oxidante sobrante es encaminado a la entrada para el agente de separación 56 de la columna de separación 22. El agente de extracción recuperado es encaminado hasta el interior de una cámara de compensación 116. En caso necesario, en la cámara de compensación 116 pueden añadirse disolvente y/o agente complejante de reposición a través de una entrada para el disolvente/agente complejante de reposición 118. Desde la cámara de compensación 116, el agente de extracción fluye hasta el interior de la segunda estación 20 del dispositivo de extracción 12. Puede incluirse una bomba cebadora cerca de la cámara de compensación 116 para proporcionar la fuerza motriz necesaria.

20 Las realizaciones ilustradas en las FIGS. 2-4 se incluyen a modo meramente de ejemplo. En esta divulgación también se describen realizaciones adicionales no limitadas a las características particulares ilustradas en las FIGS. 2-4. Tal y como se ilustra en las FIGS. 2-4, algunas realizaciones del sistema pueden incluir varios dispositivos que trabajan juntos para realizar la extracción total. Tres de estos dispositivos se detallan en la subsecciones siguientes.

25 **Dispositivo de extracción**

30 Tal y como se ha mencionado anteriormente, una primera fase en la recuperación de un metal de un material que contiene metal puede ser una fase de extracción. La extracción se realiza exponiendo el material que contiene metal a un agente de extracción que incluye un disolvente fluido supercrítico. Además del disolvente, el agente de extracción puede incluir un complejo ácido-base que incluye un agente oxidante y un agente complejante. Algunas realizaciones del sistema presentado incluyen un dispositivo de extracción, tal como el dispositivo de extracción 12, para la realización de la fase de extracción.

35 El dispositivo de extracción puede estar diseñado para la extracción de metales, tales como uranio, de materiales sólidos, tales como cenizas de incineración. Puede resultar difícil mover los materiales sólidos a través de procesos continuos, por lo que los procesos de extracción más convencionales en los que intervienen materiales sólidos son procesos por lotes. Los procesos por lotes también facilitan la exposición del material que contiene metal al agente de extracción durante largos períodos de tiempo. No obstante, los procesos por lotes a menudo se caracterizan por
40 unas eficiencias de extracción menores que las de los procesos continuos. Esto se debe, tal y como se ha mencionado anteriormente, a que los procesos por lotes son menos efectivos a la hora de mantener un gradiente de concentración entre el agente de extracción y el material que contiene metal que los procesos a contracorriente.

45 Muchas de las ventajas del procesamiento por lotes pueden conseguirse sin sacrificar indebidamente la eficiencia de la extracción utilizando un proceso semicontinuo. Algunas realizaciones del dispositivo de extracción presentado incluyen dos o más estaciones de extracción, cada una de las cuales opera de manera similar a un dispositivo de extracción de un solo lote. El agente de extracción puede ser encaminado a través de estas estaciones en serie. Entre tanto, los lotes de material que contiene metal se pueden mover entre las estaciones en un orden a contracorriente respecto al orden en el que se mueve el agente de extracción. La operación a contracorriente permite que el proceso presentado mantenga un gradiente de concentración entre el material que contiene metal y el agente de extracción a lo largo de todo el proceso.

50 Las realizaciones del dispositivo de extracción presentado pueden incluir una red de tuberías encaminadas en serie a través de las estaciones. En un extremo de la serie, puede colocarse una entrada para el agente de extracción para recibir el agente de extracción, por ejemplo, del dispositivo de reciclaje. En el extremo opuesto de la serie, puede colocarse una salida para el agente de extracción para liberar el agente de extracción, por ejemplo, al dispositivo de separación. Entre las estaciones, pueden colocarse tuberías para encaminar en serie el agente de extracción usado de una estación a la siguiente estación.

60 Cada estación puede incluir un contenedor para albergar el material que contiene metal, tal como el material sólido que contiene metal. Los contenedores pueden ser, por ejemplo, cilíndricos con paredes sólidas y una parte inferior impermeable al agente de extracción. El agente de extracción se puede introducir por la parte superior de estos contenedores de modo que sea forzado a fluir a través del material que contiene metal antes de salir por la parte inferior del contenedor. Las porciones permeables del contenedor pueden estar hechas de cualquier material adecuado, tal como metal sinterizado, que sea permeable a los líquidos y a los gases, pero que no sea permeable a
65

los sólidos. Tras fluir a través del contenedor, el agente de extracción puede fluir hasta el interior de la porción de la estación externa al contenedor antes de ser liberado a través de la salida para el extracto de la estación.

En algunas realizaciones del dispositivo de extracción presentado, las estaciones están configuradas para permitir que sean transportados lotes de material que contiene metal entre las estaciones. Por ejemplo, los contenedores de las estaciones pueden ser desmontables e intercambiables. De este modo, el contenedor de una estación se puede sacar de esa estación con su lote de material que contiene metal y ser llevado al interior de la siguiente estación de la serie. El lote de material que contiene metal presente en el contenedor que se encuentra al final de la serie puede ser extraído para su eliminación o para seguirlo procesando. El contenedor que se encuentra al final de la serie se puede llenar entonces con un material bruto que contiene metal e introducir en la primera estación de la serie. El movimiento de los contenedores se puede facilitar, por ejemplo, con unas asas diseñadas para ser agarradas por un operador humano o robótico.

En algunas realizaciones presentadas, las estaciones están configuradas para promover el proceso de extracción aplicando agitación. La agitación puede ser proporcionada a través de cualquier medio adecuado, incluyendo la mezcla física y la vibración ultrasónica. Por ejemplo, una o más de las estaciones pueden estar equipadas con una barra agitadora magnética o un dispositivo emisor de ultrasonidos que puede utilizarse para aplicar vibraciones ultrasónicas al contenido presente en el interior de la estación.

Los disolventes especialmente adecuados para su uso en el proceso presentado son normalmente gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. El mantenimiento de estos disolventes a temperaturas elevadas depende de la temperatura crítica del disolvente. Algunas realizaciones del dispositivo de extracción presentado incluyen estaciones configuradas para soportar altas presiones, tales como presiones superiores a 20 atm aproximadamente, 50 atm aproximadamente o 200 atm aproximadamente. Por ejemplo, estas estaciones pueden tener paredes redondeadas lo suficientemente gruesas para soportar altas presiones. El dispositivo de extracción también puede incluir enfriadores y/o calentadores para mantener al agente de extracción a la temperatura correcta, tal como por encima de su temperatura crítica. El depósito de extracción también se puede aislar.

En algunas realizaciones presentadas, los contenedores de las estaciones están diseñados para ser trasladados después de que las estaciones hayan sido evacuadas. Para ello, las entradas y las salidas para el agente de extracción de cada estación se pueden cerrar totalmente para aislar cada estación del agente de extracción. Las estaciones también se pueden aislar de esta manera para permitir que el material que contiene metal se empape de un volumen de agente de extracción durante un período de tiempo prolongado.

Dispositivo de separación

En algunas realizaciones del método presentado, el metal del material que contiene metal se hace soluble en el disolvente por oxidación y complejación con un agente complejante. El metal presente en el extracto se puede enlazar dentro complejos que incluyen el agente complejante y/o el agente oxidante. Algunas realizaciones del sistema presentado incluyen un dispositivo de separación configurado para separar el metal de uno o más disolventes, el agente complejante, el agente oxidante y otros metales. Por ejemplo, el dispositivo de separación puede estar configurado para exponer el extracto que sale de la fase de extracción a un agente de separación.

El dispositivo de separación puede incluir una columna de separación, tal como una columna de separación a contracorriente. El extracto se puede introducir en la columna por una entrada para el extracto y, a continuación, salir de la columna, después de haber sido empobrecido de metal, por una salida para el refinado. Normalmente, la entrada para el extracto y la salida para el refinado se encuentran en extremos opuestos de la columna. De manera similar, el agente de separación se puede introducir en la columna a través de una entrada para el agente de separación y, a continuación, salir de la columna, tras haber obtenido metal, por una salida para el producto separado. Al igual que la entrada para el extracto y la salida para el refinado, la entrada para el agente de separación y la salida para el producto separado normalmente se encuentran en extremos opuestos de la columna. En las realizaciones en las que la columna de separación está configurada para una operación a contracorriente, la entrada para el extracto y la salida para el producto separado pueden estar ubicadas cerca de un primer extremo de la columna y la entrada para el agente de separación y la salida para el refinado pueden estar ubicadas cerca de un segundo extremo de la columna opuesto al primer extremo. El que el primer y el segundo extremos sean los extremos superior e inferior, respectivamente, o los extremos inferior y superior, respectivamente, depende de las densidades relativas del extracto y del agente de separación. Por ejemplo, si el agente de separación tiene una densidad mayor que el extracto, será arrastrado en sentido descendente por la fuerza de gravedad, de modo que el primer extremo, que incluye la salida para el producto separado, puede ser el extremo inferior de la columna y el segundo extremo, que incluye la entrada para el agente de separación, puede ser el extremo superior de la columna.

La operación a contracorriente es especialmente útil si existe una diferencia en la afinidad del agente de separación por el agente oxidante frente al metal. Por ejemplo, en una columna de separación a contracorriente, si el agente de separación tiene una mayor afinidad por el agente oxidante que por el metal, el agente oxidante es retirado del extracto cerca del punto en el que el extracto entra en la columna. A medida que el extracto se mueve a través de la columna, se va empobreciendo del agente oxidante y empieza a entrar en contacto con el agente de separación que se encuentra más cerca del punto en el que el agente de separación entra en la columna. Así, el extracto entra en

contacto con el agente de separación más nuevo después de que el agente oxidante se haya empobrecido significativamente. El empobrecimiento gradual del agente oxidante también puede facilitar la retirada separada de diferentes metales, tales como uranio y gadolinio.

5 En algunas realizaciones presentadas, el dispositivo de separación incluye dos o más columnas de separación. Esto resulta especialmente útil si el agente de separación no se puede cargar fácilmente ni con el metal ni con el agente oxidante. Por ejemplo, en algunas aplicaciones, la presencia de un soluto en el agente de separación afecta significativamente la capacidad del agente de separación de retirar el otro soluto del extracto. En la primera columna de separación, el extracto se puede empobrecer del componente con una solubilidad mayor en el agente de separación. A continuación puede encaminarse un refinado intermedio que sale de la primera columna de separación al interior de la segunda columna de separación donde puede introducirse un agente de separación nuevo para separar el componente con una menor solubilidad en el agente de separación. A continuación, puede combinarse el producto separado de las dos columnas de separación.

10
15 También pueden utilizarse columnas de separación independientes para facilitar la separación de diferentes metales presentes dentro del extracto, tales como uranio y gadolinio. El metal que entra en el agente de separación puede retirarse primero en un primer producto separado de la primera columna y el metal que entra más tarde en el agente de separación se puede retirar en un segundo producto separado de la segunda columna de separación. Si el primer y el segundo producto separado contienen metales diferentes, estos se procesan normalmente también por separado en lugar de juntos.

20
25 Las realizaciones del dispositivo de separación presentado normalmente están configuradas para procesos de separación líquido-líquido. Estos procesos se basan en las diferencias de solubilidad entre dos líquidos inmiscibles para llevar al soluto de un líquido al interior del otro. La tasa de transferencia de masa se mejora aumentando la cantidad de contacto entre los dos líquidos. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mezclando enérgicamente los líquidos o introduciendo un líquido en la columna a modo de gotitas. El área de superficie de las gotitas pequeñas de líquido es mucho mayor que el área de superficie del mismo volumen de agua en una masa o corriente unificados. Al líquido en forma de gotitas puede denominarse fase dispersa. Algunas realizaciones del dispositivo de separación presentado están normalmente configuradas para introducir el agente de separación como fase dispersa.

30 Una manera de separar un líquido en gotitas pequeñas es pasando el líquido a través de un pulverizador. En algunas realizaciones del dispositivo de separación presentado, el agente de separación se pulveriza en la columna de separación con un pulverizador. La columna de separación puede tener un pulverizador o múltiples pulverizadores distribuidos a lo largo de toda la columna. La presencia de múltiples pulverizadores permite la introducción del agente de separación nuevo por diferentes puntos a lo largo de toda la columna. En algunas realizaciones presentadas, el agente de separación se pulveriza en el extracto a medida que el extracto fluye a través de la columna en dirección ascendente, de modo que las gotitas de agente de separación quedan suspendidas dentro del extracto y se mueven en dirección descendente opuesta a la dirección del extracto como resultado de la fuerza de gravedad. El extracto se recoge por el extremo superior de la columna de separación y sale por la parte superior de la columna de separación. Las gotitas de agente de separación se unen formando un charco en la parte inferior de la columna de separación. Los charcos de extracto y de agente de separación en los extremos de la columna de separación tienden a ser relativamente homogéneos dada la inmiscibilidad de los líquidos. El tamaño del charco de agente de separación se puede controlar ajustando el caudal del agente de separación fuera de la columna de separación y manteniendo una interfaz constante entre las dos fases en la parte inferior de la columna.

35
40
45 Las gotitas de un líquido que flota en un líquido inmiscible tienden a gravitar unas hacia otras con el tiempo. En algunas realizaciones presentadas, este proceso se retarda incorporando en la columna de separación un medio de separación con un área de superficie alta. Un medio de separación con un área de superficie alta puede servir para atraer las pequeñas gotitas y retardar así su conglomeración. Un ejemplo de un medio de separación con un área de superficie alta adecuado para prolongar la separación de los líquidos inmiscibles es una malla de fibra. La malla de fibra puede realizarse con cualquier material adecuado, tal como metal (por ej., acero inoxidable) o plástico. La malla puede terminar cerca de las entradas para el extracto y para el agente de separación para permitir que el agente de separación forme un charco pasada la entrada para el extracto y el extracto forme un charco pasada la entrada para el agente de separación. Otra manera de prolongar la separación de los líquidos es recoger la fase dispersa en varios puntos a lo largo de toda la columna y, a continuación, pulverizarla de nuevo en la columna después de cada punto de recogida. Alternativamente, el líquido presente en la columna de separación se puede impulsar para forzar a las gotitas de fase dispersa unidas a pasar a través de unas placas perforadas intermedias para reformar pequeñas gotitas de la fase dispersa.

50
55
60 Para el extracto resulta ventajoso incluir el disolvente para mantener una diferencia de densidad suficiente entre las fases para permitir el correcto funcionamiento de la columna y la separación de fases. Puede resultar importante evitar que el disolvente se evapore significativamente antes o durante el paso de separación.

65 Resulta necesario mantener el disolvente en forma de fluido supercrítico antes y durante el paso de separación.

5 Para mantener los disolventes en forma supercrítica, normalmente se necesitan altas presiones y temperaturas elevadas. Al igual que con las estaciones de extracción, pueden configurarse distintas realizaciones de la columna de separación para mantener el disolvente a presiones elevadas, tales como presiones superiores a 20 atm aproximadamente, 50 atm aproximadamente o 200 atm aproximadamente. La columna de separación puede incluir, por ejemplo, paredes redondeadas, reforzadas.

10 En realizaciones en las que el agente de separación se pulveriza en la columna, la entrada para el agente de separación puede ser un pulverizador de alta presión. La fuente del agente de separación puede estar a una presión lo suficientemente alta como para pulverizar el agente de separación en la columna sin un reflujo significativo. Por ejemplo, el reflujo puede minimizarse o eliminarse sustancialmente convenientemente, especialmente cuando el agente de separación es agua y la columna de separación está acoplada a una fuente de suministro de agua compartida. Por precaución, algunas de las realizaciones presentadas son abastecidas con un agente de separación que se encuentra almacenado en un depósito de suministro del agente de separación especialmente diseñado. También pueden configurarse realizaciones del dispositivo de separación para mantener el extracto a la temperatura adecuada, tal como mediante un aislamiento y refrigeradores o calentadores.

Dispositivo de reciclaje

20 Para minimizar la cantidad de desecho líquido y para ahorrar costes en materiales, algunas realizaciones del método presentado incluyen una fase de reciclaje. Esta fase puede llevarse a cabo con un dispositivo de reciclaje. El dispositivo de reciclaje puede estar configurado para reciclar el agente complejante, el disolvente o ambos. Con el dispositivo de reciclaje presentado, el sistema presentado puede estar altamente abastecido, con poca necesidad de contar con un disolvente de reposición o un agente complejante de reposición.

25 Normalmente, el agente complejante y el disolvente se encuentran presentes en una sola fase antes de la fase de reciclaje. En algunas realizaciones presentadas, el disolvente se separa del agente complejante antes de su reciclaje para que así el agente complejante pueda ser recargado con el agente oxidante para sustituir el agente oxidante consumido en la fase de extracción. El resultado es la formación de un complejo ácido-base reciclado. En otras realizaciones, el complejo ácido-base se reforma sin separar el agente complejante del disolvente. En estas realizaciones, el disolvente puede permanecer en forma de fluido supercrítico en todo momento excepto, por ejemplo, cuando el proceso se interrumpe por razones de mantenimiento.

35 En algunas realizaciones presentadas, un refinado, tal como el refinado que sale del dispositivo de separación, entra en un separador. El separador separa el disolvente del agente complejante a base de reducir la presión y/o aumentar la temperatura del refinado. Los disolventes a utilizar con el proceso presentado pueden seleccionarse de modo que se evaporen a presiones más altas y/o temperaturas más bajas que las presiones y las temperaturas a las que se evaporan los agentes complejantes. Por ejemplo, la mayoría de los disolventes presentados son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica, mientras que la mayoría de los agentes complejantes presentados son líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para la mayoría de las combinaciones de disolventes y agentes complejantes presentadas, una reducción de la presión es una manera sencilla y eficiente de efectuar una separación prácticamente completa.

45 Los separadores a utilizar con las realizaciones presentadas del dispositivo de reciclaje pueden reducir la presión del refinado, por ejemplo, con una válvula de descarga. La válvula de descarga puede colorarse cerca de una entrada a un depósito de expansión. En algunas de las realizaciones presentadas, el disolvente se descarga a la atmósfera o se descarga a un dispositivo de control de la contaminación. En otras realizaciones presentadas, se recicla una parte o todo el disolvente.

50 La salida de líquido del separador se puede encaminar al interior de un mezclador del complejo ácido-base. Dentro del mezclador del complejo ácido-base, el agente complejante recuperado se puede mezclar con un agente oxidante nuevo que entra procedente de una fuente de agente oxidante. El mezclador del complejo ácido-base normalmente no necesita estar a alta presión dado que el agente complejante recuperado y el agente oxidante normalmente son líquidos a temperatura ambiente y a presión atmosférica. En algunas realizaciones presentadas, el mezclador del complejo ácido-base incluye un depósito con un dispositivo de mezcla mecánico. Normalmente, el agente complejante y el agente oxidante son miscibles y sólo se necesita una pequeña cantidad de mezcla.

55 En realizaciones en las que el disolvente se recicla, el disolvente que sale del separador a modo de gas puede ser convertido en un disolvente fluido superficial recuperado. Esto puede conseguirse, por ejemplo, reduciendo la temperatura y/o aumentando la presión del disolvente. Mediante este proceso puede utilizarse menos energía si el disolvente se mantiene a una presión relativamente alta y/o a baja temperatura después de haber sido separado del agente complejante. Por ejemplo, el separador puede estar configurado para reducir la presión y/o aumentar la temperatura del refinado solo en la medida en que resulta necesario para realizar la separación. Si el disolvente que sale del separador en forma de gas está a una presión suficientemente alta, puede ser posible volver a convertir el disolvente a una forma de fluido supercrítico con solo reducir su temperatura en un condensador.

65 Una vez que el agente complejante recuperado ha sido combinado con el agente oxidante para formar un complejo

ácido-base recuperado y de que el disolvente se haya vuelto a convertir en una forma de fluido supercrítico, el disolvente fluido supercrítico recuperado se puede combinar con el complejo ácido-base recuperado para formar un agente de extracción recuperado. Esta fase de combinación normalmente ocurre a alta presión ya que el disolvente debe mantenerse en forma de fluido supercrítico. En algunas realizaciones presentadas, el disolvente fluido supercrítico recuperado se mezcla con el complejo ácido-base recuperado en un mezclador estático. El mezclador estático puede ser cualquier dispositivo capaz de mezclar el disolvente fluido supercrítico recuperado y el complejo ácido-base recuperado con pocas o sin ninguna pieza en movimiento. Algunos mezcladores estáticos incluyen tuberías con componentes internos fijos, tales como paletas, que agitan los líquidos a medida que los líquidos fluyen a través del mezclador. Los mezcladores estáticos son muy adecuados para mezclar fluidos a alta presión. En cambio, los mezcladores no estáticos, tales como los mezcladores con paletas mezcladoras que rotan, tienden a ser poco fiables a altas presiones.

Algunas realizaciones del sistema presentado, configuradas para reformar el par ácido-base sin separar el agente complejante del disolvente pueden incluir una columna de recarga. La columna de recarga puede configurarse para que mezcle el refinado con un agente oxidante nuevo para así permitir que cualquier agente complejante presente se recombine con el agente oxidante y reforme así el par ácido-base. El disolvente y el par ácido-base reformado pueden salir de la cámara de recarga a modo de un agente de extracción recuperador. El agente oxidante sobrante puede utilizarse como agente de separación en una de las columnas de separación aguas arriba. Por ejemplo, el agente oxidante sobrante se puede introducir en una primera columna de separación configurada para separar un metal que se disocia con el complejo ácido-base a un pH menor que un segundo metal. En una segunda columna de separación en sentido descendente de la primera columna de separación puede utilizarse un agente de separación con un pH mayor para separar el segundo metal.

Una vez formado, con o sin separación del agente complejante del disolvente, el agente de extracción recuperado se puede encaminar directamente al interior del dispositivo de extracción, tal y como se ha mencionado anteriormente. De ser necesario, también pueden añadirse un disolvente y/o un agente complejante de reposición. En algunas realizaciones del sistema presentado, una válvula dispuesta entre el dispositivo de reciclaje y el dispositivo de extracción permite un control preciso del caudal de agente de extracción recuperado que entra en el dispositivo de extracción.

Materiales

El método y el sistema presentados son enormemente versátiles y son capaces de utilizar múltiples materiales diferentes para desempeñar una variedad de funciones. Algunas de las clases de materiales que pueden utilizarse con el método y el sistema presentados se mencionan de manera más detallada a continuación.

Metal y material que contiene metal

El método y el sistema presentados pueden utilizarse para recuperar una variedad de metales de una variedad de materiales que contienen metal. El objetivo pueden ser diferentes metales, por ejemplo, cambiando el agente oxidante, el agente complejante, el agente de separación o cualquier combinación de los mismos. Entre los agentes complejantes, el TBP, por ejemplo, es especialmente adecuado para la recuperación de lantánidos y actínidos, tales como uranio, gadolinio y plutonio.

Muchos de los metales que pueden recuperarse con las realizaciones del método y del sistema presentados son metales capaces de enlazarse a un gran número de ligandos. Entre estos metales están los lantánidos y los actínidos, tales como el uranio, gadolinio y plutonio. Estos metales normalmente forman complejos estables con complejos ácido-base, tales como TBP-HNO₃. Algunos metales que no son capaces de enlazarse a un gran número de ligandos pueden extraerse mediante la adición de un agente quelante separado al agente de extracción. Estos metales pueden oxidarse con el complejo ácido-base y, a continuación, se pueden complejar con el agente quelante para convertirse en solubles en disolventes no polares, tales como el dióxido de carbono líquido o supercrítico. La fase de separación y el dispositivo de separación arriba mencionados se pueden modificar para que puedan separar los metales de los complejos que contienen metal que incluyen el agente quelante.

Algunos de los metales que no son capaces de enlazarse a un gran número de ligandos son los metales nobles, los metales del grupo del platino y los metales de acuñación. En general, los metales nobles son metales resistentes a la oxidación. Los metales nobles son el oro, la plata, el paladio, el platino, el rodio, el iridio y el osmio. Los metales del grupo del platino son el platino, el paladio, el iridio, el rodio, el rutenio y el osmio. Los metales de acuñación son el cobre, el oro, el níquel, la plata y el platino.

Algunas realizaciones del método y del sistema presentados son especialmente adecuadas para la recuperación de uranio, gadolinio y plutonio de materiales que contienen uno o más de estos metales. Estos metales se pueden separar unos de otros durante la fase de separación, tal y como se ha mencionado anteriormente, o se pueden recuperar juntos y, a continuación, separar unos de otros mediante extracciones líquido-líquido posteriores, tales como extracciones líquido-líquido basadas en la afinidad relativa de los metales por el TBP.

El material que contiene metal del cual se recupera el metal puede tener varias formas. En la mayoría de los casos, el material es sólido pero también puede ser líquido. Algunos ejemplos de materiales sólidos que contienen uranio son las cenizas de incineración, el combustible nuclear gastado, piezas de reactores de centrales nucleares desmanteladas y residuos operativos no combustibles. El método y el sistema presentados pueden aplicarse a cualquiera de estos materiales, pero algunas de las realizaciones presentadas han sido específicamente configuradas para recuperar metales de cenizas de incineración. Las cenizas de incineración son muy permeables y fácilmente divisibles en lotes de un tamaño aproximadamente igual.

El método y el sistema presentados pueden utilizarse en materiales que contienen varias concentraciones de metales a recuperar. Algunas realizaciones presentadas son especialmente adecuadas para la recuperación de metales presentes en concentraciones relativamente bajas, tales como los metales presentes en concentraciones inferiores a un 30 % en peso aproximadamente, inferiores a un 20 % en peso aproximadamente o inferiores a un 10 % en peso aproximadamente.

Disolvente fluido supercrítico

En el método presentado, la separación de metales ocurre en un disolvente fluido supercrítico. Los disolventes fluidos supercríticos son especialmente útiles ya que tiene un mayor poder de penetración que los disolventes líquidos. En algunas realizaciones presentadas, el disolvente es un gas a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Estos disolventes son útiles, en parte, porque pueden separarse fácilmente del complejo que contiene metal a base de reducir la presión y/o aumentar la temperatura. Estos disolventes también tienden a ser relativamente inertes y son o no tóxicos o menos tóxicos que otros disolventes.

Entre los disolventes adecuados cabe incluir, entre otros, el dióxido de carbono, nitrógeno, óxido nitroso, metano, etileno, propano y propileno. El dióxido de carbono es un disolvente preferente para extracciones mediante fluido supercrítico dadas sus constantes químicas moderadas y su inertidad. El dióxido de carbono tiene una temperatura crítica de 31 °C y una presión crítica de 73 atm. El dióxido de carbono supercrítico no es explosivo y totalmente seguro para extracciones. El dióxido de carbono también es un disolvente preferente porque se encuentra disponible en grandes cantidades y es relativamente económico.

Los disolventes fluidos supercríticos utilizados en las realizaciones del método presentado pueden utilizarse de manera individual o combinados. En la Tabla 1 se muestran ejemplos de disolventes adecuados y sus temperaturas y presiones críticas.

Tabla 1: Propiedades físicas de los disolventes seleccionados

Fluido molecular	Fórmula	Tc (°C)	Pc (atm)
Dióxido de carbono	CO ₂	31,1	72,9
Óxido nitroso	N ₂ O	36,5	71,7
Amoníaco	NH ₃	132,5	112,5
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	196,6	33,3
n-Butano	C ₄ H ₁₀	152,0	37,5
n-Propano	C ₃ H ₈	96,8	42,0
Hexafluoruro de azufre	SF ₆	45,5	37,1
Xenón	Xe	16,6	58,4
Diclorodifluorometano	CCl ₂ F ₂	111,8	40,7
Trifluorometano	CHF ₃	25,9	46,9
Metanol	CH ₃ OH	240,5	78,9
Etanol	C ₂ H ₅ OH	243,4	63,0
Isopropanol	C ₃ H ₇ OH	235,3	47,0
Éter dietílico	(C ₂ H ₅) ₂ O	193,6	36,3
Agua	H ₂ O	374,1	218,3

En algunas realizaciones del método presentado, puede añadirse un modificador al disolvente para variar las características del mismo. Por ejemplo, puede añadirse un modificador al disolvente para aumentar la solubilidad de un metal complejado particular. Algunos modificadores útiles son alcoholes y ésteres con un punto de ebullición de bajo a medio, tales como alcoholes y ésteres de alquilo inferior. Tal y como se utiliza en este documento, el término "alquilo inferior" se refiere a compuestos que tienen 10 átomos de carbono o menos, incluye compuestos tanto de cadena recta como de cadena ramificada y todos los estereoisómeros. Los modificadores típicos pueden seleccionarse del grupo que consiste en metanol, etanol, acetato de etilo, y combinaciones de los mismos. Los modificadores se añaden al disolvente en una cantidad suficiente para variar las características del mismo. Esta puede ser cualquier cantidad, por ejemplo entre un 0,1 % aproximadamente y un 20 % en peso aproximadamente. Los modificadores contemplados para su uso con las realizaciones del método presentado casi siempre son fluidos

no supercríticos bajo las condiciones de uso presentadas. Más bien, los modificadores se disuelven simplemente en los disolventes para mejorar sus propiedades disolventes.

Agente oxidante

En algunas realizaciones presentadas, el metal se oxida con un agente oxidante durante la fase de extracción. Por ejemplo, el dióxido de uranio en el estado de oxidación +4 no forma complejos estables con los agentes quelantes más conocidos normalmente. Por lo tanto, puede resultar útil utilizar un agente oxidante para convertir el dióxido de uranio al estado de oxidación +6, que forma complejos estables con una serie de agentes quelantes, incluidos los agentes complejantes, tales como el TBP, que son solubles en dióxido de carbono supercrítico.

Entre los agentes oxidantes adecuados cabe incluir los ácidos de Lewis, los ácidos de Brønsted-Lowry, los ácidos minerales y combinaciones de los mismos. Muchos de los agentes oxidantes útiles son ácidos no orgánicos. Entre los ejemplos específicos cabe incluir, entre otros, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno. El agente oxidante también puede ser un agente oxidante no ácido. En algunas realizaciones presentadas, el agente oxidante es un compuesto que, tras oxidar el metal, se convierte en productos que son fácilmente separables del metal que se está extrayendo. Por ejemplo, en algunas realizaciones presentadas, el agente oxidante se selecciona de modo que se descomponga en productos volátiles y/o solubles tras la oxidación del metal. El agente oxidante también puede seleccionarse de modo que se descomponga en compuestos que son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica y/o agua tras la oxidación del metal.

Agente complejante

Sin la presencia de un agente complejante, muchos agentes oxidantes, tales como el ácido nítrico, son insolubles en disolventes no polares, tales como el dióxido de carbono supercrítico. Los agentes complejantes se pueden combinar con los agentes oxidantes para formar complejos ácido-base que son solubles en disolventes no polares. Por ejemplo, la solubilidad del agente oxidante en dióxido de carbono supercrítico se puede aumentar de menos de 0,1 moles por litro aproximadamente a 50 °C y 100 atm a más de 0,5 moles por litro aproximadamente a 50 °C y 100 atm combinando el agente oxidante con un agente complejante para formar un complejo ácido-base.

Los agentes complejantes adecuados a combinar con los agentes oxidantes incluyen bases de Lewis, bases de Brønsted-Lowry, y combinaciones de las mismas. Los agentes complejantes especialmente apropiados para su uso con el método presentado incluyen las bases de Lewis solubles en dióxido de carbono supercrítico, y combinaciones de las mismas. Algunos ejemplos incluyen, entre otros, los fosfatos de alquilo, incluidos los fosfatos de tri-alquilo, tales como el TBP, además de los óxidos de alquilfosfina, incluidos los óxidos de tri-alquilfosfina, tales como el TOPO. El agente complejante también puede ser un agente complejante no básico que en cualquier caso sea capaz de formar un complejo con un agente oxidante.

Complejo ácido-base

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el agente oxidante y el agente complejante pueden introducirse en el disolvente a modo de complejo ácido-base. Puede combinarse un agente oxidante, tal como ácido nítrico, con un agente complejante, tal como TBP, para formar un complejo ácido-base que sea soluble en disolventes no polares, tales como el dióxido de carbono supercrítico. El agente oxidante normalmente es el componente ácido del complejo ácido-base, mientras que el agente complejante normalmente es el componente base del complejo ácido-base.

Puede prepararse TBP-HNO₃, por ejemplo, mezclando TBP con una solución concentrada de ácido nítrico. El ácido nítrico se disuelve en la fase TBP formando un complejo ácido de Lewis-base de fórmula general TBP(HNO₃)_x(H₂O)_y, que puede separarse del resto de la fase acuosa. Los valores x e y dependen de la cantidad relativa de TBP y ácido nítrico utilizada en la preparación. Se han caracterizado complejos TBP-HNO₃ de valores x e y diferentes mediante métodos de titulación convencionales así como mediante una espectroscopia de RMN de protones. Unos valores x más altos corresponden a un mayor poder de oxidación. En algunas realizaciones presentadas, x es mayor que o igual a 0,7 aproximadamente e y es menor que o igual a 0,7 aproximadamente.

Agente quelante

Para la extracción de ciertos metales, puede resultar útil incorporar un agente quelante en el agente de extracción. El agente quelante puede seleccionarse para que solubilice el metal en el disolvente una vez que el metal ha sido oxidado. El uso de un agente quelante distinto del complejo ácido-base puede resultar útil para la recuperación de metales que no forman complejos estables con el complejo ácido-base. Los factores favorables a considerar en la selección de los agentes quelantes incluyen, entre otros, las constantes de alta estabilidad del complejo formado que contiene metal, la rápida cinética de complejación, la buena solubilidad en el disolvente tanto del agente quelante como del complejo formado que contiene metal, y si tienen una especificidad suficiente para permitir la extracción selectiva de un metal o de un grupo de iones metálicos.

- Sin limitaciones, los agentes quelantes para la puesta en práctica de las realizaciones del método presentado incluyen p-dicetonas, óxidos de fosfina (tales como óxidos de trialquilfosfina, óxidos de triarilfosfina y óxidos de alquilarilfosfina), ácidos fosfínicos, ácidos carboxílicos, fosfatos (tales como trialquilfosfatos, triarilfosfatos y alquilarilfosfatos), éteres de corona, ditiocarbamatos, sulfuros de fosfina, ácidos fosforotíicos, ácidos tiofosfínicos, análogos halogenados de estos agentes quelantes, y mezclas de estos agentes quelantes. Algunos de los agentes quelantes útiles tienen grupos funcionales alquilo inferiores. Los grupos quelantes sustituidos por alquilo con longitudes de cadena de ocho carbonos aproximadamente, especialmente los grupos alquilo de cadena ramificada, se caracterizan por sus altas solubilidades en dióxido de carbono supercrítico.
- 5
- 10 En la Tabla 2 se incluye una lista parcial de ejemplos de agentes quelantes útiles para solubilizar metales en disolventes no polares.

Tabla 2: Agentes quelantes

Agentes quelantes donantes de oxígeno
cupferrón
ácido cloranílico y reactivos relacionados
β -dicetonas y reactivos relacionados
N-benzoil-N-fenilhidroxilamina y reactivos relacionados
Compuestos macrocíclicos
Agentes quelantes donantes de nitrógeno
α -dioximinas
diaminobencidina y reactivos relacionados
porfirinas y reactivos relacionados
Agentes quelantes donantes de oxígeno y de nitrógeno
8-hidroxiquinolina
nitrosoaftoles y nitrosofenoles
EDTA
difenilcarbazona y difenilcarbazona
azoazoxiBN
octanol-2
metilisobutilcetona y reactivos relacionados
tri-alquilaminas, tal como $(C_nH_{2n+1})_3N$ ($n = 8-10$), y reactivos relacionados
tri-octilaminas, tal como $[CH_3(CH_2)_6CH_2]_3N$, y reactivos relacionados
Agentes quelantes donantes de azufre o de fósforo
diethyliditiocarbamato de sodio y reactivos relacionados
ditizona y reactivos relacionados
bismutiol II
tenoiltrifluoroacetona
tioxina
ácidos tiofosfínicos
sulfuros de fosfina
ácidos fosforotíicos
fosfato de tributilo y reactivos relacionados

15 **Agente de separación**

El agente de separación puede ser cualquier líquido que tenga una afinidad mayor por el metal que la fase que incluye el agente complejante. Los iones metálicos normalmente tienen una solubilidad mayor en una fase acuosa que en una fase orgánica. Por lo tanto, en algunas de las realizaciones presentadas, el agente de separación es acuoso. El agua puede ser un agente de separación efectivo para la retirada de metales, tales como uranio, de la fase que incluye el agente complejante, tal como TBP. Otras moléculas polares en forma líquida, tales como alcoholes, también pueden ser agentes de separación adecuados.

20

A la hora de seleccionar el agente de separación, puede resultar útil considerar el procesamiento requerido para convertir el metal que se encuentra dentro del agente de separación en un producto final. En la recuperación de uranio, por ejemplo, la utilización de agua como agente de separación puede dar lugar a la formación de una solución de uranilo, tal como una solución de nitrato de uranilo. Esta solución puede convertirse después directamente en UO₂.

25

30

Condiciones operativas

Las condiciones operativas para la fase de extracción normalmente dependen de las propiedades del disolvente, tales como la temperatura crítica y la presión crítica para el disolvente. La extracción puede llevarse a cabo, por

ejemplo a una temperatura y a una presión superiores al punto triple para el disolvente o superiores al punto crítico para el disolvente.

- 5 1. Si el disolvente se mantiene a modo de fluido supercrítico, la temperatura y la presión pueden ser, por ejemplo, cualquier temperatura y presión superiores a la temperatura y la presión en el punto crítico del diagrama de fases del dióxido de carbono mostrado en la FIG. 1.

10 Al igual que en la fase de extracción, las condiciones operativas para la fase de separación normalmente dependen de las propiedades del disolvente. Cualquiera de las combinaciones de temperatura y presión presentadas para la fase de extracción, puede aplicarse también a la fase de separación. En algunas realizaciones presentadas, la fase de separación no se beneficia significativamente del mayor poder de penetración de los fluidos supercríticos, de modo que el disolvente se mantiene en forma líquida.

15 Las condiciones operativas pueden afectar a la velocidad de ciertas reacciones en el método presentado, tales como la velocidad a la que se oxida el metal, la velocidad a la que se compleja el metal y la velocidad a la que el metal se separa del complejo que contiene metal. En general, cuanto más alta es la presión más denso es el disolvente, lo cual tiende a aumentar la velocidad de las reacciones que ocurren dentro del disolvente. Unas temperaturas más altas también tienden a aumentar la velocidad de estas reacciones. Por lo tanto, para aumentar las velocidades de
20 reacción, algunas realizaciones del método presentado se llevan a cabo a temperaturas y presiones más altas que las temperaturas y presiones requeridas para mantener el disolvente en la fase deseada. La temperatura y la presión están interrelacionados, por lo que si se utilizan temperaturas mayores, por ejemplo, puede que resulte necesario utilizar presiones mayores para mantener al disolvente en la fase deseada y a la densidad deseada.

25 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar ciertas realizaciones particulares de la divulgación. Otras realizaciones no limitadas a las características particulares descritas concuerdan con los ejemplos siguientes.

30 Ejemplo 1

Este ejemplo describe varios ensayos de laboratorio que se llevaron a cabo para estudiar el efecto de las condiciones del proceso en la transferencia de masa del metal en la fase de separación. En estos ensayos, el metal era uranio, el agente complejante era TBP, el agente oxidante era ácido nítrico y el agente de separación era agua.
35 En las Tablas 3-7 se muestran las concentraciones de uranio y de ácido nítrico antes de la separación además de las concentraciones de uranio y de ácido nítrico en las fases orgánica y acuosa después de la separación. En cada una de las tablas se muestran los resultados de uno o más ensayos realizados a una temperatura, presión y relación de TBP a agua determinadas. Se ensayaron dos valores para cada una de estas variables, y en cada tabla se presentan los datos para los ensayos realizados con una combinación de valores diferente. Si se comparan los
40 datos de las tablas puede verse el efecto de cada variable en la transferencia de masa. En cada tabla, los ensayos individuales representan diferentes concentraciones iniciales de uranio y de ácido nítrico.

Tabla 3: Datos de la separación a 50 °C, 200 bar y una TBP:agua = 1:1,9

ANTES		DESPUÉS								
[U](g/L)	[HNO ₃]ini (mol/L)	%Uac	Uorg (g/L)	Uac (g/L)	Uorg/Uac	Uac (mol/L)	[HNO ₃]ac (mol/L)	[HNO ₃]org (mol/L)	[HNO ₃]ac/[HNO ₃]org	
219,03	8,30	39,12	133,3	85,7	1,6	0,360	4,98	6,31	0,79	
162,01	6,67	30,86	112,0	50,0	2,2	0,210	4,8	3,55	1,35	
107,5	7,10	17,74	88,4	19,1	4,6	0,080	5,4	3,23	1,67	
58,71	7,37	4,61	56,0	2,7	20,7	0,011	5,9	2,79	2,11	
173,71	4,76	30,95	119,9	53,8	2,2	0,226	3,68	2,05	1,79	
109,67	4,70	27,91	79,1	30,6	2,6	0,129	3,3	2,66	1,24	
34,12	4,26	23,3	26,2	7,9	3,3	0,033	2,44	3,46	0,71	
182,41	3,30	46,61	97,4	85,0	1,1	0,357	2,35	1,81	1,30	
129,69	3,30	40,46	77,2	52,5	1,5	0,220	2,26	1,98	1,14	
91,45	3,30	31,13	63,0	28,5	2,2	0,120	2,09	2,30	0,91	
187,26	2,74	35,38	121,0	66,3	1,8	0,278	1,86	1,67	1,11	
65,14	2,82	31,72	44,5	20,7	2,2	0,087	1,88	1,79	1,05	
204,86	1,87	56,27	89,6	115,3	0,8	0,484	1,3	1,08	1,20	
146,92	1,52	53,34	68,6	78,4	0,9	0,329	0,96	1,06	0,90	
111,91	1,87	48,58	57,5	54,4	1,1	0,228	1,25	1,18	1,06	
105,64	1,70	56,53	45,9	59,7	0,8	0,251	1,39	0,59	2,36	
75,11	1,83	53,97	34,6	40,5	0,9	0,170	1,25	1,10	1,13	

204,73	1,21	61,51	78,8	125,9	0,6	0,529	0,96	0,48	2,02
204,73	1,21	60,5	80,9	123,9	0,7	0,520	0,99	0,42	2,37
103,1	0,70	90,83	9,5	93,6	0,1	0,393	0,64	0,11	5,61

Tabla 4: Datos de la separación a 24 °C, 200 bar y una TBP:agua = 1:1,9

ANTES		DESPUÉS								
[U] (g/L)	[HNO ₃] _i (mol/L)	%Uac	Uorg (g/L)	Uac (g/L)	Uorg/Uac	Uac (mol/L)	[HNO ₃] _a _c (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{ac} [HNO ₃] _{org}	Pérdida de eficiencia (%)
204,73	1,21	61,1	79,6	125,1	0,6	0,526	0,957	0,48	1,99	0,67
173,71	4,76	28,39	124,4	49,3	2,5	0,207	3	3,34	0,90	8,27
162,01	6,67	20,87	128,2	33,8	3,8	0,142	4,305	4,49	0,96	32,37
111,91	1,87	51,25	54,6	57,4	1,0	0,241	1,478	0,74	1,98	-5,50

5 Tabla 5: Datos de la separación a 50 °C, 200 bar y una TBP:agua = 1:1

ANTES		DESPUÉS								
[U] (g/L)	[HNO ₃] _i (mol/L)	%Uac	Uorg (g/L)	Uac (g/L)	Uorg/Uac	Uac (mol/L)	[HNO ₃] _a _c (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{ac} [HNO ₃] _{org}	Pérdida de eficiencia (%)
204,73	1,21	48,95	104,5	100,2	1,0	0,421	0,739	0,89	0,83	20,42
173,71	4,76	14,46	148,6	25,1	5,9	0,106	2,392	4,50	0,53	53,28
162,01	6,67	9,77	146,2	15,8	9,2	0,067	3,609	5,82	0,62	68,34
111,91	1,87	31,2	77,0	34,9	2,2	0,147	1,044	1,57	0,67	35,78

Tabla 6: Datos de la separación a 24 °C, 200 bar y una TBP:agua = 1:1

ANTES		DESPUÉS								
[U] (g/L)	[HNO ₃] _i (mol/L)	%Uac	Uorg (g/L)	Uac (g/L)	Uorg/Uac	Uac (mol/L)	[HNO ₃] _a _c (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{ac} [HNO ₃] _{org}	Pérdida de eficiencia (%)
109,67	4,70	18,26	89,6	20,0	4,5	0,084	2,87	3,48	0,83	34,58

10 Tabla 7: Datos de la separación a 24 °C, 80 bar y una TBP:agua = 1:1,9

ANTES		DESPUÉS								
[U] (g/L)	[HNO ₃] _i (mol/L)	%Uac	Uorg (g/L)	Uac (g/L)	Uorg/Uac	Uac (mol/L)	[HNO ₃] _a _c (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{ac} [HNO ₃] _{org}	Pérdida de eficiencia (%)
204,73	1,21	62,1	77,6	127,1	0,6	0,534	1,044	0,32	3,31	-0,96
162,01	6,67	8,81	147,7	14,3	10,4	0,060	2,957	7,05	0,42	71,45
173,71	4,76	32,93	116,5	57,2	2,0	0,240	3,305	2,76	1,20	-6,40

Los datos de las Tablas 3-7 muestran que se separa un mayor porcentaje de uranio cuando la concentración inicial de uranio es más alta (por ej., superior a 100 g/L aproximadamente, 150 < g/L aproximadamente o 200 g/L aproximadamente) y cuando la concentración inicial de ácido nítrico es más baja (por ej., inferior a 5 mol/L aproximadamente, 3 mol/L aproximadamente o 1 mol/L aproximadamente). No obstante, la eficiencia de la fase de extracción antes de la fase de separación se mejora normalmente mediante una concentración más alta de ácido nítrico en el agente de extracción. Por lo tanto, puede que resulte necesario equilibrar el efecto positivo del ácido nítrico en la fase de extracción con el efecto negativo del ácido nítrico en la fase de separación.

20 **Ejemplo 2**

En este ejemplo se describe una realización del sistema presentado. Las FIGS. 5-8 ilustran esta realización en detalle. La FIG. 5 es una ilustración esquemática simplificada del sistema. Las FIGS. 6A y 6B son una vista en planta y una ilustración del sistema, respectivamente, con el sistema de tuberías detallado. Las FIGS. 7A y 7B son respectivamente una vista en planta y una ilustración esquemática del sistema, con las dimensiones detalladas. La FIG. 8 es un diagrama de las tuberías y de la instrumentación del sistema. En las etiquetas de ciertos elementos de las FIGS. 6-8 se utilizan las siguientes abreviaturas: válvula reguladora de nivel (LCV), válvula reguladora de presión (PCV), bomba (P), válvula de seguridad (SV) y depósito (TK). Las etiquetas del resto de los elementos del sistema están codificadas tal y como se muestra en la Tabla 8.

30 Tabla 8: Clave de las etiquetas de las FIGS. 6-8

Primera letra	
P	presión
L	nivel
T	temperatura
F	flujo
H	rendimiento
Segunda letra	
I	indicador
T	transmisor
E	elemento
S	interruptor
Y	convertidor de señales
Tercera letra	
C	controlador
H	alta
L	baja

5 Se formará una solución de TBP-HNO₃-agua de la forma TBP-(HNO₃)_{1,8}*(H₂O)_{0,6} en el TK-2 utilizando TBP reciclado y ácido nítrico nuevo al 70 % (15,6 M). El agua sobrante del HNO₃ se retirará del depósito de reposición y se reciclará o se desechará. Alternativamente, la solución de TBP puede formarse en una campana de vidrio y verterla luego en el TK-2. La solución de TBP-HNO₃-agua se bombeará haciéndola salir del TK-2 y se mezclará con CO₂ en un mezclador estático para formar el agente de extracción que se alimentará a los disolvedores. El caudal del agente de extracción lo controlará el caudalímetro FI-201. El caudal de CO₂ a los disolvedores lo medirá el caudalímetro FI-101. El caudal de TBP-HNO₃ puede determinarse midiendo la velocidad de caída de nivel en el TK-2.

10 La ceniza de incineración se colocará en unos contenedores internos y se cargará en los recipientes de disolución, TK-4A y 4B. Los contenedores internos tendrán un fondo filtrante de metal sinterizado para contener la ceniza. El agente de extracción de TBP-HNO₃-CO₂ se alimentará desde arriba en sentido descendente a través de la ceniza estacionaria. Al final del ciclo, el flujo del agente de extracción se interrumpirá brevemente para dejar que los disolvedores sean enjuagados con CO₂ puro. Después de cada ciclo, el TK-4B recibirá un lote nuevo de ceniza y el TK-4A recibirá un lote de ceniza en la que ya se ha realizado previamente una extracción en el TK-4B.

15 A medida que el agente de extracción es alimentado a través de los disolvedores hasta el depósito separador de CO₂ TK- 8, se supervisará la presión en los disolvedores y el transmisor de presión PT-401 y la válvula PCV-401 la controlarán a 200 bar. Los disolvedores funcionarán a una temperatura de 60 °C aproximadamente. La temperatura de los disolvedores la controlarán unos calentadores externos.

20 El CO₂ será retirado de la mezcla agente de extracción-uranio y se recogerá en el depósito separador de CO₂-TBP TK-8. Al final de cada ciclo, la solución será drenada por gravedad del TK-8 al depósito de TBP-UNH TK-3. En el TK-3 se recogerán aproximadamente cinco lotes disolvedores antes de iniciar la columna de separación. Alternativamente, para los ensayos en la columna de separación, puede formarse una solución de TBP-HNO₃-uranio en el TK-3.

25 El uranio y el ácido nítrico se retirarán del agente de extracción con agua en una columna de flujo a contracorriente de dos fases, V-6. Se alimentará agua en la columna por la parte cercana a la parte superior de la columna y la mezcla TBP-HNO₃-uranio se bombeará del TK-3 y se mezclará con CO₂ en un mezclador estático antes de entrar en la parte inferior de la columna. El caudal de la mezcla de TBP-HNO₃-uranio lo controlará el caudalímetro FI-301. El caudal de CO₂ lo controlará el caudalímetro FT-102. El transmisor de presión PT-602 y la válvula PCV-601 mantendrán la presión de la columna a 200 bar.

30 Se bombeará agua desionizada del TK-7 hasta la parte superior de la columna y se inyectará a través de una boquilla para dispersar el agua a modo de gotitas en la fase continua del TBP-CO₂. Las gotitas de agua extraerán el uranio y el ácido nítrico y se unirán y extraerán de la parte inferior de la columna como una solución de nitrato de uranilo. El interruptor regulador del nivel LS-601 y la válvula de descarga LCV-601 mantendrán una interfaz entre las dos fases cerca de la parte inferior de la columna. El caudalímetro FI-701 controlará el caudal de agua. El caudal de agua también se determinará midiendo la velocidad de disminución del nivel en el TK-7. Un calentador externo controlará la temperatura de la columna. Se prevé que la temperatura operativa sea de 50 °C. Las solución de nitrato de uranilo se recogerá en el depósito de UNH TK-5.

35 La mezcla de CO₂-TBP que sale por la parte superior de la columna será enviada al separador de CO₂-TBP, TK-8. El TK-8 se dimensionará de modo que pueda recoger todo el volumen de un lote de la columna de separación. El TBP recuperado se reciclará al depósito disolvedor de ceniza TK-1 donde se añadirá más HNO₃ para reemplazar el HNO₃ consumido durante la extracción.

Por seguridad, en los disolvedores de ceniza TK-4A y TK-4B y en la columna de separación V-6 se incluirán unos discos de ruptura. Se acoplará un monitor de CO₂ de la sala a una alarma audible y a una luz parpadeante.

El sistema mostrado en las FIGS. 5-8 se modeló para estudiar su rendimiento previsto. A efectos de este modelado, se supuso una separación perfecta del U, HNO₃ y H₂O del TBP-CO₂ y una separación perfecta del TBP del CO₂.

5 La base para el modelado se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9: Base para el modelado

Variable	Base
-Tamaño del lote de extracción	1 kg
Recuperación de U de la ceniza	90%
Relación HNO ₃ /TBP	1.8
Relación H ₂ O/TBP	0.6
Relación CO ₂ /TBP	10
Fracción de TBP utilizada	0.5
Duración del ciclo del disolvedor	1 hora
Duración del ciclo de separador	1 hora
Flujo de ADI en el separador	2,5 L/h

10 Los resultados del modelado se muestran en las Tablas 10-13 organizados según los números del trayecto mostrados en la FIG. 5.

Tabla 10: Datos del modelado (trayectos 1-4)

Trayecto	Ceniza	Sólidos residuales	Acido nítrico al 70 %	Agua rechazada
Número del trayecto	1	2	3	4
Temperatura (°C)	n/a	n/a	25	25
Presión (atm)	n/a	n/a	1	1
Densidad (g/cc)	1,10	1,10	1,39	1,00
Duración del ciclo (horas)	1,0	1,0	1,0	1,0
Volumen del lote (L)	0,91	0,83	0,054	0,014
Caudal (L/h)	n/a	n/a	n/a	0,01
Caudal (cc/minuto)	n/a	n/a	n/a	0,23
Cono de U (gU/L)	n/a	n/a	n/a	n/a
Cono de HNO ₃ (M)	n/a	n/a	15,4	n/a
Constituyentes				
CO ₂ (g/lote)	n/a	n/a	n/a	n/a
TBP (g/lote)	n/a	n/a	n/a	n/a
HNO ₃ (g/lote)	n/a	n/a	52,9	n/a
Agua (g/lote)	n/a	n/a	22,7	13,6
Uranio (g/lote)	100	10	n/a	n/a
Sólidos inertes (g/lote)	900	900	n/a	n/a
Total (g/lote)	1000	910	75,6	13,6

Tabla 11: Datos del modelado (trayectos 5-8)

Trayecto	Mezcla HNO ₃ -TBP	CO ₂ líquido	TBP-CO ₂ Disol	a UNH-TBP-CO ₂
Número del trayecto	5	6	7	8
Temperatura (°C)	25	25	25	60
Presión (atm)	1	200	200	200
Densidad (g/cc)	1,00	0,91	0,92	0,70
Duración del ciclo (horas)	1,0	1,0	1,0	1,0
Volumen del lote (L)	0,465	5,11	5,6	7,43
Caudal (L/h)	0,46	5,11	5,56	7,43
Caudal (cc/minuto)	7,75	85,1	92,6	123,9
Cono de U (gU/L)	n/a	n/a	n/a	n/a
Cono de HNO ₃ (M)	1,8	n/a	n/a	n/a
Constituyentes				
CO ₂ (g/lote)	n/a	4649	4649	4649

TBP (g/lote)	403	n/a	402,8	403
HNO3 (g/lote)	52,9	n/a	52,9	53
Agua (g/lote)	9,1	n/a	9,1	9
Uranio (g/lote)	n/a	n/a	n/a	90
Sólidos inertes (g/lote)	n/a	n/a	n/a	n/a
Total (g/lote)	464,9	4649	5113	5203

Tabla 12: Datos del modelado (trayectos 9-12)

Trayecto	TBP-UNH	TBP-UNH a Columna	CO2 líquido	TBP-UNH-CO2 a Col
Número del trayecto	9	10	11	12
Temperatura (°C)	60	25	25	25
Presión (atm)	1	1	200	200
Densidad (g/cc)	1,00	1,00	0,91	0,92
Duración del ciclo (horas)	1,0	1,0	1,0	1,0
Volumen del lote (L)	0,55	2,77	25,5	28,3
Caudal (L/h)	0,55	2,77	25,5	28,3
Caudal (cc/minuto)	9,25	46,2	426	471
Cono de U (gU/L)	n/a	n/a	n/a	n/a
Cono de HNO3 (M)	n/a	n/a	n/a	n/a
Constituyentes				
CO2 (g/lote)	n/a		23243	23243
TBP (g/lote)	402,8	2014	n/a	2014
HNO3 (g/lote)	52,9	265	n/a	265
Agua (g/lote)	9,1	45	n/a	45,4
Uranio (g/lote)	90,0	450	n/a	450,0
Sólidos inertes (g/lote)	n/a	n/a	n/a	n/a
Total (g/lote)	555	2774	23243	26017

5 Tabla 13: Datos del modelado (trayectos 13-16)

Trayecto	Agua separadora	Producto de UNH	TBP-CO2	Reciclaje del TBP
Número del trayecto	13	14	15	16
Temperatura (°C)	25	25	50	25
Presión (atm)	1	1	55	1
Densidad (g/cc)	1,00	1,30	0,90	1,00
Duración del ciclo (horas)	1,0	1,0	1,0	1,0
Volumen del lote (L)	2,50	2,51	28,1	2,01
Caudal (L/h)	2,50	2,51	28,1	2,01
Caudal (cc/minuto)	41,7	41,8	468	33,6
Cono de U (gU/L)	n/a	179	n/a	n/a
Cono de HNO3 (M)	n/a	1,68	n/a	n/a
Constituyentes				
CO2 (g/lote)	n/a	n/a	23243	n/a
TBP (g/lote)	n/a	n/a	2014	2014
HNO3 (g/lote)	n/a	265	n/a	n/a
Agua (g/lote)	2500	2545	n/a	n/a
Uranio (g/lote)	n/a	450	n/a	n/a
Sólidos inertes (g/lote)	n/a	n/a	n/a	n/a
Total (g/lote)	2500	3260	25257	2014

Ejemplo 3

- 10 Este ejemplo proporciona una comparación de la recuperación de uranio mediante una realización del proceso presentado frente a la recuperación de uranio mediante el proceso PUREX. En la Tabla 14 se muestra la concentración de ácido nítrico inicial en la fase acuosa, la concentración de uranio final en la fase acuosa y la relación de distribución alcanzada en cuatro ensayos de modelado de una realización del proceso presentado. Las relaciones de distribución son iguales a la concentración de uranio en la fase orgánica en peso dividido entre la
- 15 concentración de uranio en la fase acuosa en peso. Para los ensayos mostrados en la Tabla 14, el uranio se extrajo en dióxido de carbono supercrítico a 200 bar y 50 °C. La relación de TBP a agua en la fase de separación fue de 1,0.

Tabla 14: Recuperación de uranio con TBP en CO2 supercrítico

Ensayo	Concentración inicial de HNO3 en la fase acuosa (M)	Concentración final de Uranio en la fase acuosa (M)	Relación de distribución
Ensayo 1	1,2	0,42	1
Ensayo 2	4,8	0,11	5,9
Ensayo 3	6,7	0,066	9,2
Ensayo 4	1,9	0,15	2,2

- 5 En la Tabla 15 se muestra la concentración de ácido nítrico inicial en la fase acuosa, la concentración de uranio final en la fase acuosa y la relación de distribución alcanzada en cuatro ensayos de modelado del proceso PUREX. Estos datos se tomaron de un informe del Departamento de Energía de 1968.

Tabla 15: Recuperación de uranio con un 30 % de TBP en dodecano

10

Ensayo	Concentración inicial de HNO3 en la fase acuosa (M)	Concentración final de uranio en la fase acuosa (M)	Relación de distribución
Ensayo 1	1	0,4	1,3
Ensayo 2	5	0,1	4,5
Ensayo 3	>5,0	No hay datos	No hay datos
Ensayo 4	2	0,15	2,6

15

Si se comparan los datos de la Tabla 14 con los datos de la Tabla 15, queda claro que la realización ensayada del proceso presentado es generalmente similar en cuanto a rendimiento al proceso PUREX. Las similitudes sugieren que las concentraciones de ácido nítrico utilizadas en el proceso PUREX para separar uranio de otros metales pueden funcionar con el proceso presentado con el mismo fin. En el proceso PUREX, con una concentración molar libre de HNO3 de 2 a 3 en la fase acuosa, la mayor parte del uranio entra en la fase orgánica mientras que casi todo el gadolinio permanece en la fase líquida. Se desprende, por lo tanto, que en la fase de separación del proceso presentado, el gadolinio entrará en la fase acuosa y dejará al uranio detrás en la fase orgánica cuando la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa es de 2 a 3 molar.

20

Ejemplo 4

25

En este ejemplo se describe un ensayo de laboratorio que se realizó para ensayar la separación de gadolinio de una fase de dióxido de carbono supercrítico. El aparato utilizado para este experimento se ilustra en la FIG. 9. El aparato 120 comprende una fuente de suministro de dióxido de carbono 122, una bomba 124, una primera celda 126, una segunda celda 128, una tercera celda 130 y un frasco de recogida 132. El flujo entre estos elementos lo controlan una primera válvula 134, una segunda válvula 136, una tercera válvula 138, una cuarta válvula 140 y una quinta válvula 142.

30

En la primera celda 126 se introdujeron 1,5 ml aproximadamente de TBP(HNO3)1,8(H2O)0,6 y en la segunda celda 128 se introdujo una muestra sólida de Gd2O3 (100 mg). Se pasó dióxido de carbono supercrítico a 40 °C y 150 atm por la primera celda 126 y, a continuación, por la segunda celda para disolver el Gd2O3. A continuación se alimentó la solución de fluido supercrítico resultante que contenía gadolinio disuelto en la tercera celda 130 que contenía 20 ml de una solución de ácido nítrico de 2,2 M. La fase de fluido supercrítico y la fase acuosa de ácido nítrico se agitaron con una barra magnética durante 20 minutos con la cuarta válvula 140 y la quinta válvula 142 cerradas. Tras esto, se abrió la quinta válvula 142 para liberar la fase de fluido supercrítico al frasco de recogida 132 junto con 20 ml de agua a presión ambiente. La solución de ácido nítrico restante se retiró de la tercera celda 130 tras el ensayo.

35

40

Las concentraciones de gadolinio en la solución de ácido nítrico y en el agua del frasco de recogida se midieron mediante una ICP-MS. Se asumió que la relación entre el gadolinio presente en la solución de ácido nítrico y el gadolinio presente en el agua del frasco de recogida era la relación de distribución de GD entre la fase de ácido nítrico y la fase de dióxido de carbono supercrítico a 40 °C y 150 atm. La relación del experimento entre concentración de gadolinio en la fase de ácido nítrico y la concentración de gadolinio en la fase de dióxido de carbono supercrítico fue de 50 aproximadamente. Este resultado establece además que el gadolinio puede separarse del uranio en una solución de dióxido de carbono supercrítico utilizando el método de separación en columna a contracorriente presentado.

45

50

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar metal de un material que contiene metal, cuyo método consiste en:

5 exponer un material que contiene metal a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante para formar un extracto que comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del agente complejante y al menos una porción de un metal del material que contiene metal; y que se caracteriza por la fase de

10 exponer al menos una porción del extracto a un agente de separación en un proceso de separación para formar un producto separado y un refinado, en donde el producto separado comprende al menos una porción del metal y al menos una porción del agente de separación, y el refinado comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y al menos una porción del agente complejante.

15 2. Un método conforme a la reivindicación 1, que comprende exponer el material que contiene metal que comprende el metal y material extraño a un agente de extracción en un proceso de extracción a contracorriente para formar un extracto y un residuo, en donde el agente de extracción comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante, el extracto comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del metal y al menos una porción del agente complejante, y el residuo comprende al menos una porción del material extraño.

25 3. Un método conforme a la reivindicación 1, que comprende:

30 exponer un extracto a un agente de separación en un proceso de separación para formar un producto en forma de ácido y un producto separado y un refinado, en donde el extracto comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene un metal que comprende un agente complejante y un metal, el producto separado comprende al menos una porción del metal y al menos una porción del agente de separación, y el refinado comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y al menos una porción del agente complejante; y

35 separar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una parte del agente complejante mediante la disminución de la presión y/o aumentar la temperatura de al menos una porción del refinado, en donde tras la separación, al menos una porción del disolvente del refinado se convierte en un gas recuperado y al menos una porción del agente complejante del refinado se convierte en un agente complejante recuperado.

40 4. El método de la reivindicación 1 ó 2 es un proceso sustancialmente continuo.

45 5. El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde el metal es uranio.

6. El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde el metal es plutonio.

50 7. El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde la concentración del metal en el material que contiene metal es inferior a un 30 % en peso aproximadamente.

55 8. El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde el material que contiene metal es ceniza de incineración.

9. El método de la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde el disolvente fluido supercrítico es un gas a temperatura ambiente y presión atmosférica.

60 10. El método de la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde el disolvente fluido supercrítico es dióxido de carbono.

65 11. El método de la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde el agente de separación es agua.

12. El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde agente oxidante es ácido nítrico.
- 5 13. El método de la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde el agente complejante es fosfato de tributilo.
14. El método de la reivindicación 1 ó 3, en donde el proceso de separación es un proceso de separación a contracorriente.
- 10 15. El método de la reivindicación 1, en donde la exposición del extracto al agente de separación comprende pulverizar al menos una porción del agente de separación en el extracto.
- 15 16. El método de la reivindicación 1, en donde la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal al agente de extracción en un proceso semicontinuo de múltiples fases.
- 20 17. El método de la reivindicación 1, en donde la exposición del extracto al agente de separación comprende:
introducir al menos una porción del extracto en un primer extremo de una columna de separación a contracorriente;
introducir al menos una porción del agente de separación en un segundo extremo de la columna de separación a
25 contracorriente;
recoger al menos una porción del agente de separación cerca del primer extremo de la columna de separación como producto separado; y
30 recoger al menos una porción del extracto cerca del segundo extremo de la columna de separación como refinado.
18. El método de la reivindicación 17, en donde la introducción de al menos una porción del agente de separación comprende introducir al menos una porción del agente de separación a modo de gotitas.
- 35 19. El método de la reivindicación 17, en donde la introducción de al menos una porción del agente de separación comprende pulverizar al menos una porción del agente de separación en el segundo extremo de la columna de separación.
- 40 20. El método de la reivindicación 1, en donde el material que contiene metal comprende el metal y un material extraño, y la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal al agente de extracción en un proceso de extracción a contracorriente para formar el extracto y un residuo que comprende al menos una porción del material extraño.
- 45 21. El método de la reivindicación 20, en donde la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende mover lotes del material que contiene metal entre dos o más estaciones en un primer orden y mover al menos una porción del agente de extracción entre las dos o más estaciones en un segundo orden opuesto al primer orden, de modo que el material que contiene metal entra en contacto con el agente de extracción que tiene una concentración del metal menor conforme disminuye la concentración del metal en el material que contiene metal.
- 50 22. El método de la reivindicación 20, en donde el proceso de separación es un proceso de separación a contracorriente.
- 55 23. El método de la reivindicación 1 que además comprende separar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una parte del agente complejante a base de disminuir la presión y/o aumentar la temperatura de al menos una porción del refinado, en donde tras la separación, al menos una porción del disolvente fluido supercrítico del refinado se convierte en un gas recuperado y al menos una porción del agente complejante del refinado se convierte en un agente complejante recuperado.
- 60 65

24. El método de la reivindicación 23 que también comprende mezclar al menos una porción del agente complejante recuperado con al menos una porción del agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado.
- 5 25. El método de la reivindicación 24 que también comprende mezclar al menos una porción del complejo ácido-base recuperado con al menos una porción del disolvente fluido supercrítico utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.
- 10 26. El método de la reivindicación 25, en donde la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado.
- 15 27. El método de la reivindicación 23 que también comprende condensar al menos una porción del gas recuperado para formar un disolvente fluido supercrítico recuperado.
- 20 28. El método de la reivindicación 27 que también comprende mezclar al menos una porción del agente complejante recuperado con al menos una porción del agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado, y mezclar al menos una porción del complejo ácido-base recuperado con al menos una porción del disolvente fluido supercrítico recuperado utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.
- 25 29. El método de la reivindicación 28, en donde la exposición del material que contiene metal un agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado.
- 30 30. El método de la reivindicación 1 como proceso sustancialmente continuo en el que el disolvente se mantiene de forma sustancialmente continua en forma de fluido supercrítico.
- 35 31. El método de la reivindicación 1 que también comprende recargar el refinado con el agente oxidante para formar un agente de extracción recuperado.
- 40 32. El método de la reivindicación 31 que también comprende introducir disolvente fluido supercrítico de reposición, agente complejante de reposición o ambos en el agente de extracción recuperado.
- 45 33. El método de la reivindicación 32, en donde la exposición del material que contiene metal a un agente de extracción comprende exponer el material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado.
- 50 34. El método de la reivindicación 32, en donde la recarga del refinado comprende:
introducir al menos una porción del refinado en un primer extremo de una columna de recarga a contracorriente, introducir al menos una porción del agente oxidante en un segundo extremo de la columna de recarga a contracorriente;
55 recoger al menos una porción del agente oxidante cerca del primer extremo de la columna de recarga como un agente oxidante sobrante; y
recoger al menos una porción del refinado cerca del segundo extremo de la columna de recarga como agente de extracción recuperado.
- 60 35. El método de la reivindicación 34, en donde la exposición de al menos una porción del extracto a un agente de separación comprende exponer al menos una porción del extracto a al menos una porción del agente oxidante sobrante.
- 65 36. Un método conforme a la reivindicación 1, que comprende:
exponer un material que contiene metal a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico y

- 5 un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante para formar un extracto que comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico, un primer complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del agente complejante y al menos una porción de un primer metal del material que contiene metal, un segundo complejo que contiene metal que comprende al menos una porción del agente complejante y al menos una porción de un segundo metal del material que contiene metal; y
- 10 exponer al menos una porción del extracto a un agente de separación en un proceso de separación para formar un primer producto separado, un segundo producto separado y un refinado, en donde el primer producto separado comprende al menos una porción del primer metal y al menos una porción del agente de separación, el segundo producto separado comprende al menos una porción del segundo metal y al menos una porción del agente de separación y el refinado comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y al menos una porción del agente complejante.
- 15 37. Un método conforme a la reivindicación 1, que comprende:
- 20 formar una solución que comprende un disolvente fluido supercrítico, un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante, un complejo que contiene gadolinio y el complejo ácido-base, y un complejo que contiene uranio que comprende uranio y el complejo ácido-base;
- 25 exponer la solución a un agente de separación, de modo que la concentración del agente oxidante presente en la solución disminuya;
- 30 recoger un primer producto separado que comprende al menos una porción del complejo que contiene gadolinio y al menos una porción del agente de separación;
- 35 recoger un segundo producto separado que comprende al menos una porción del complejo que contiene uranio y al menos una porción del agente de separación, en donde el segundo producto separado se recoge después del primer producto separado.
38. Un método conforme a la reivindicación 1 para la extracción de uranio de un material que contiene uranio que comprende:
- 40 exponer un material que contiene uranio a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico y un complejo ácido-base que comprende un agente oxidante y un agente complejante para formar un extracto que comprende al menos una porción del disolvente fluido supercrítico y un complejo que contiene uranio comprendiendo uranio y al menos una porción del agente complejante;
- 45 mover lotes del material que contiene uranio entre dos o más estaciones en un primer orden y mover al menos una porción del agente de extracción entre las dos o más estaciones en un segundo orden, opuesto al primero, de modo que el material que contiene uranio entre en contacto con el agente de extracción con una concentración de uranio menor conforme disminuye una concentración de uranio en el material que contiene uranio;
- 50 introducir al menos una porción del extracto en un primer extremo de una columna de separación a contracorriente;
- 55 introducir un agente de separación en un segundo extremo de la columna de separación a contracorriente;
- 60 recoger al menos una porción del agente de separación cerca del primer extremo de la columna de separación a modo de un producto separado;
- 65 recoger al menos una porción del extracto cerca del segundo extremo de la columna de separación a modo de un refinado.
- separar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una porción del agente complejante reduciendo la presión y/o aumentando la temperatura de al menos una porción del refinado;
- recuperar al menos una porción del disolvente fluido supercrítico de al menos una porción del refinado a modo de un gas recuperado;
- recuperar al menos una porción del agente complejante de al menos una porción del refinado a modo de un agente complejante recuperado; y
- reciclar al menos una porción del agente complejante recuperado mezclando al menos una porción del agente complejante recuperado con al menos una porción del agente oxidante para formar un complejo ácido-base

recuperado.

- 5 39. El método de la reivindicación 38, en donde el disolvente fluido supercrítico es un gas a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- 10 40. El método de la reivindicación 38, en donde el disolvente fluido supercrítico es dióxido de carbono.
- 15 41. El método de la reivindicación 38, en donde el agente de separación es agua.
- 20 42. El método de la reivindicación 38, en donde el agente complejante es fosfato de tributilo.
- 25 43. El método de la reivindicación 38, en donde la introducción del agente de separación comprende introducir el agente de separación a modo de gotitas.
- 30 44. El método de la reivindicación 38, en donde la introducción del agente de separación comprende pulverizar el agente de separación en el segundo extremo de la columna de separación.
- 35 45. El método de la reivindicación 38 que también comprende mezclar el complejo ácido-base recuperado con el disolvente fluido supercrítico utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.
- 40 46. El método de la reivindicación 45, en donde la exposición del material que contiene metal al agente de extracción comprende exponer al menos una porción del material que contiene metal a al menos una porción del agente de extracción recuperado.
- 45 47. El método de la reivindicación 38 que también comprende condensar al menos una porción del gas recuperado para formar un disolvente fluido supercrítico recuperado.
- 50 48. El método de la reivindicación 47 que también comprende mezclar al menos una porción del complejo ácido-base recuperado con al menos una porción del disolvente fluido supercrítico recuperado utilizando un mezclador estático para formar un agente de extracción recuperado.
- 55 49. El método de la reivindicación 48, en donde la exposición del material que contiene uranio al agente de extracción comprende exponer al menos una porción del material que contiene uranio a al menos una porción del agente de extracción recuperado.
- 60 50. Un sistema para recuperar metal de un material que contiene metal, cuyo sistema comprende:
un dispositivo de extracción que comprende una estación que incluye un contenedor configurado para contener un lote de material que contiene metal sólido y exponer el lote a un agente de extracción que comprende un disolvente fluido supercrítico y que se caracteriza por un dispositivo de separación a contracorriente configurado para exponer un extracto del dispositivo de extracción a un agente de separación para formar un producto separado y un refinado, en donde el extracto comprende el disolvente fluido supercrítico.
- 65 51. El sistema de la reivindicación 50 que también comprende un mezclador estático para mezclar un complejo ácido-base con el disolvente fluido supercrítico para formar el agente de extracción.
52. El sistema de la reivindicación 50, en donde el dispositivo de extracción a contracorriente comprende una columna de separación a contracorriente, y la estación, la columna de separación a contracorriente, o ambas, están configuradas para soportar unas presiones internas superiores a 20 atmósferas aproximadamente.

53. El sistema de la reivindicación 50, en donde la estación está configurada para mezclar mecánicamente el lote de material que contiene metal sólido durante la extracción.
- 5 54. El sistema de la reivindicación 50, en donde la estación comprende un dispositivo emisor de ultrasonidos para aplicar vibraciones ultrasónicas al lote de material que contiene metal sólido durante la extracción.
- 10 55. El sistema de la reivindicación 50, en donde el contenedor es alargado con un primer extremo y un segundo extremo, incluyendo el primer extremo una entrada para el agente de extracción y el segundo extremo una salida para el agente de extracción.
- 15 56. El sistema de la reivindicación 50, en donde la salida para el agente de extracción comprende un filtro.
- 20 57. El sistema de la reivindicación 56, en donde el filtro comprende metal sinterizado.
- 25 58. El sistema de la reivindicación 50, en donde el dispositivo de separación a contracorriente comprende una columna de separación con un primer extremo que comprende una entrada para el extracto y una salida para el producto de separación, y un segundo extremo que comprende una entrada para el agente de separación y una salida para el refinado.
- 30 59. El sistema de la reivindicación 58, en donde la entrada para el agente de separación comprende un pulverizador.
- 35 60. El sistema de la reivindicación 50, en donde el dispositivo de separación a contracorriente comprende una columna de separación que contiene un medio mejorador de la superficie para aumentar el contacto entre el agente de separación y el extracto.
- 40 61. El sistema de la reivindicación 60, en donde el medio de separación comprende una malla metálica o de plástico.
- 45 62. El sistema de la reivindicación 50 que comprende además un dispositivo de reciclaje que comprende un separador configurado para reducir la presión y/o aumentar la temperatura del refinado.
- 50 63. El sistema de la reivindicación 62, en donde el dispositivo de reciclaje comprende además un mezclador de complejos ácido-base para mezclar un agente complejante recuperado, recuperado del refinado con un agente oxidante para formar un complejo ácido-base recuperado.
- 55 64. El sistema de la reivindicación 63, en donde el dispositivo de reciclaje comprende además un condensador para condensar un gas recuperado, recuperado del refinado, para formar un disolvente recuperado en forma de fluido supercrítico.
- 60 65. El sistema de la reivindicación 64, en donde el dispositivo de reciclaje comprende además un mezclador estático para mezclar el complejo ácido-base recuperado con el disolvente recuperado para formar un agente de extracción recuperado.
- 65 66. El sistema de la reivindicación 50 que también comprende un dispositivo de reciclaje que comprende una columna de recarga configurada para exponer el refinado al agente oxidante para formar un agente de extracción recuperado.
67. El sistema de la reivindicación 66 que también comprende una cámara de compensación para contener el agente de extracción recuperado que sale de la columna de recarga.
68. El sistema de la reivindicación 67, en donde la cámara de compensación tiene una entrada para recibir el

disolvente fluido supercrítico de reposición.

5 69. El sistema de la reivindicación 50, en donde el dispositivo de separación a contracorriente comprende una primera columna de separación y una segunda columna de separación dispuestas en serie, en donde la primera columna de separación tiene una salida para el extracto encaminada hasta una entrada para el extracto que hay en la segunda columna de separación.

10 70. El sistema de la reivindicación 69, en donde la primera columna de separación está configurada principalmente para separar el agente oxidante del extracto, y la segunda columna de separación está configurada principalmente para separar el metal del extracto.

15

20

25

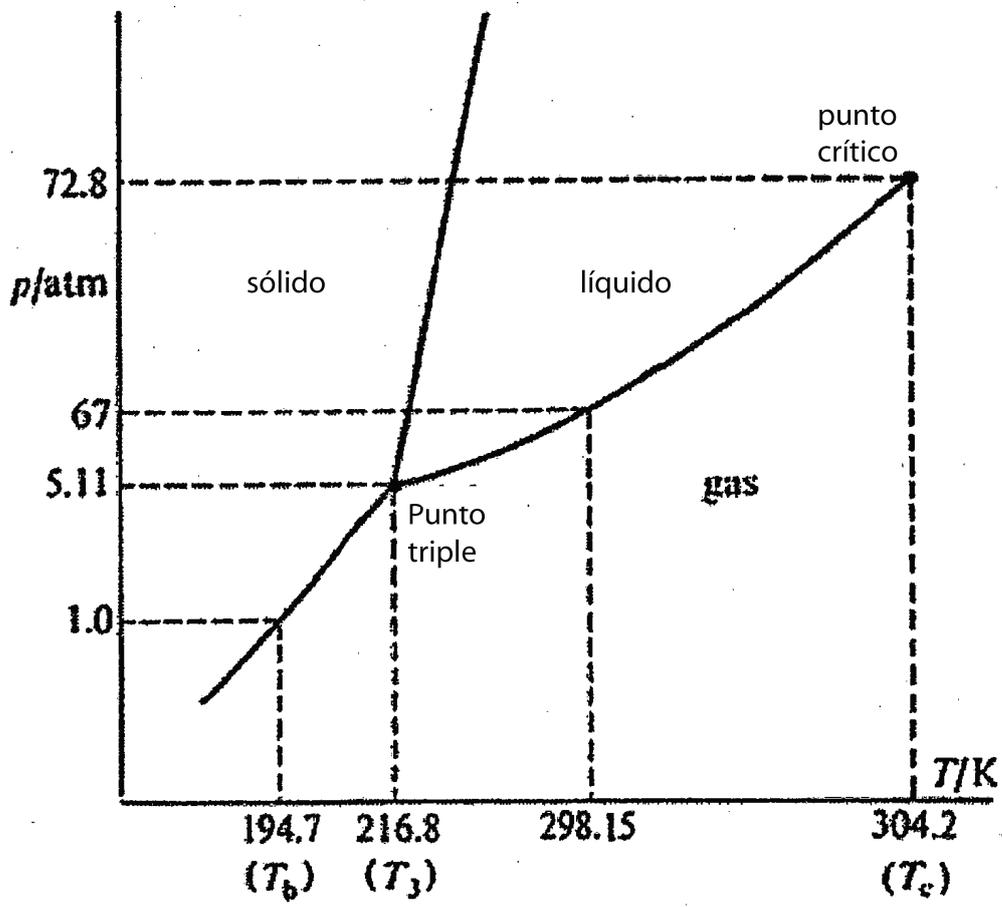


FIG. 1

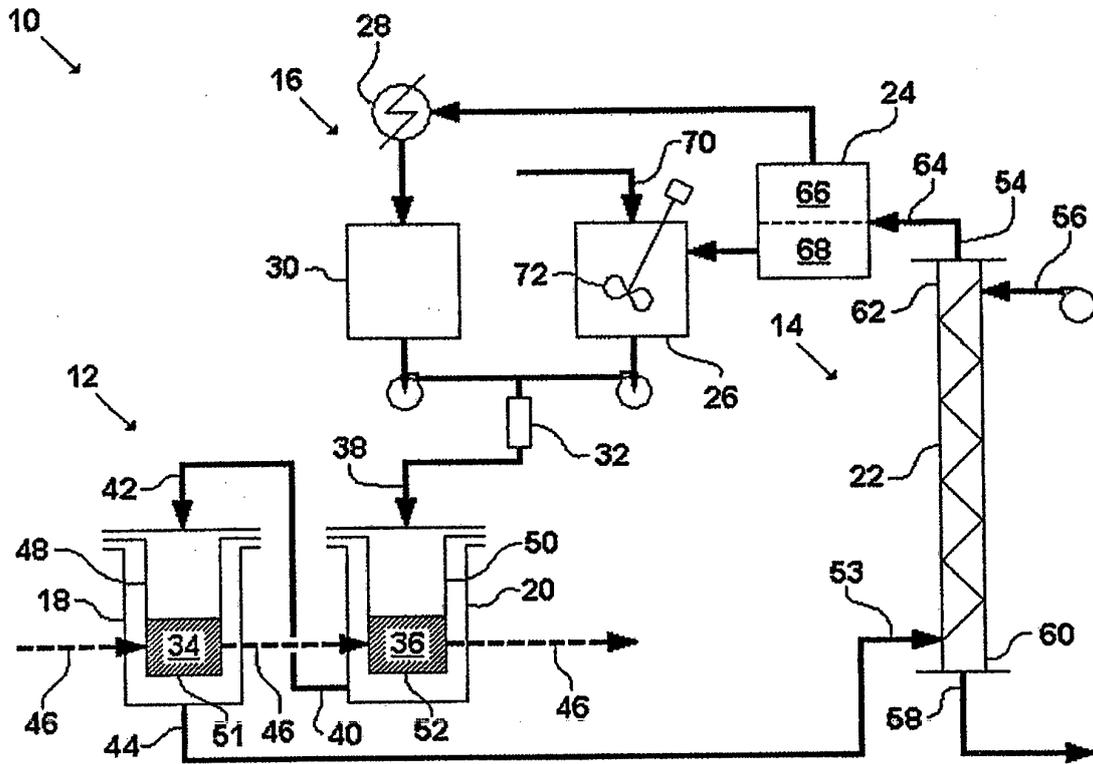


FIG. 2

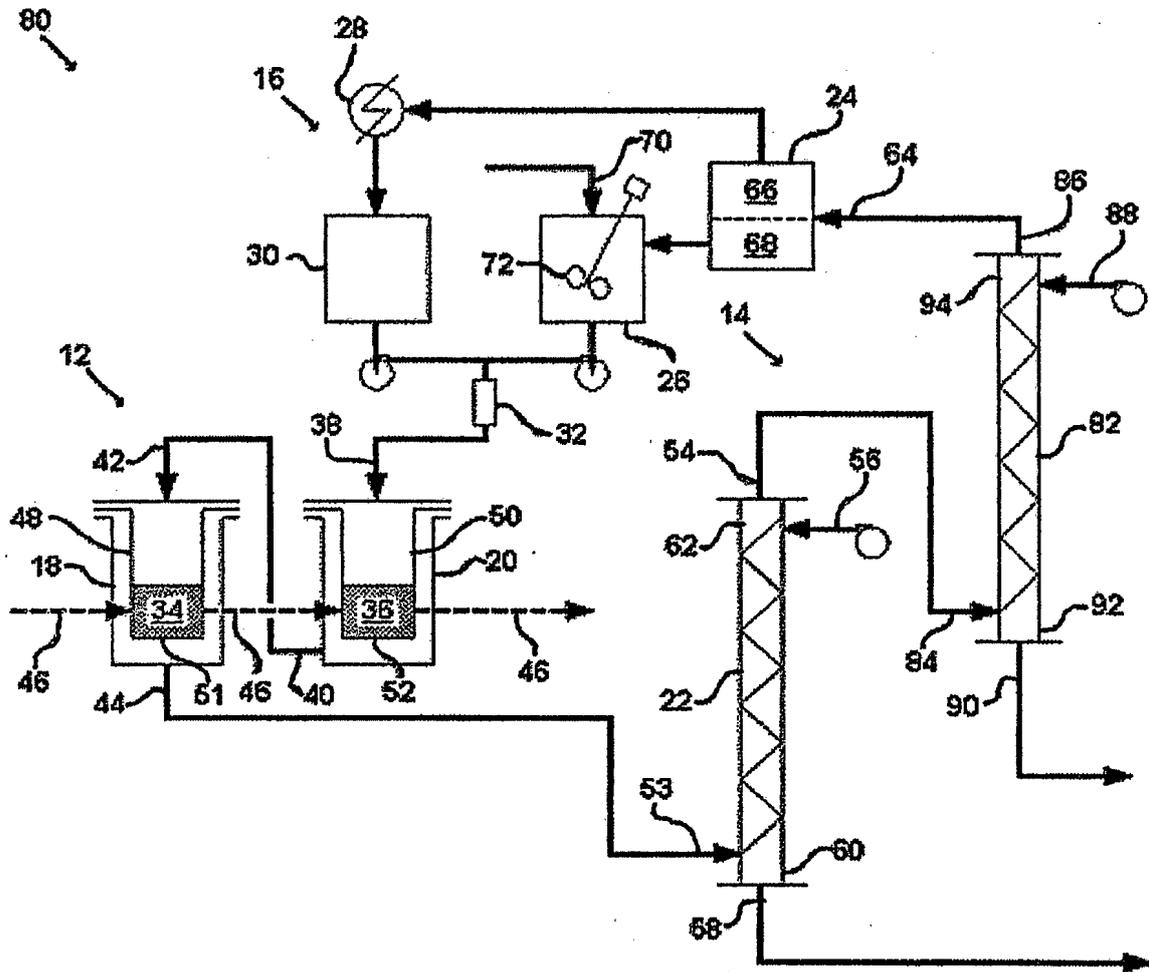


FIG. 3

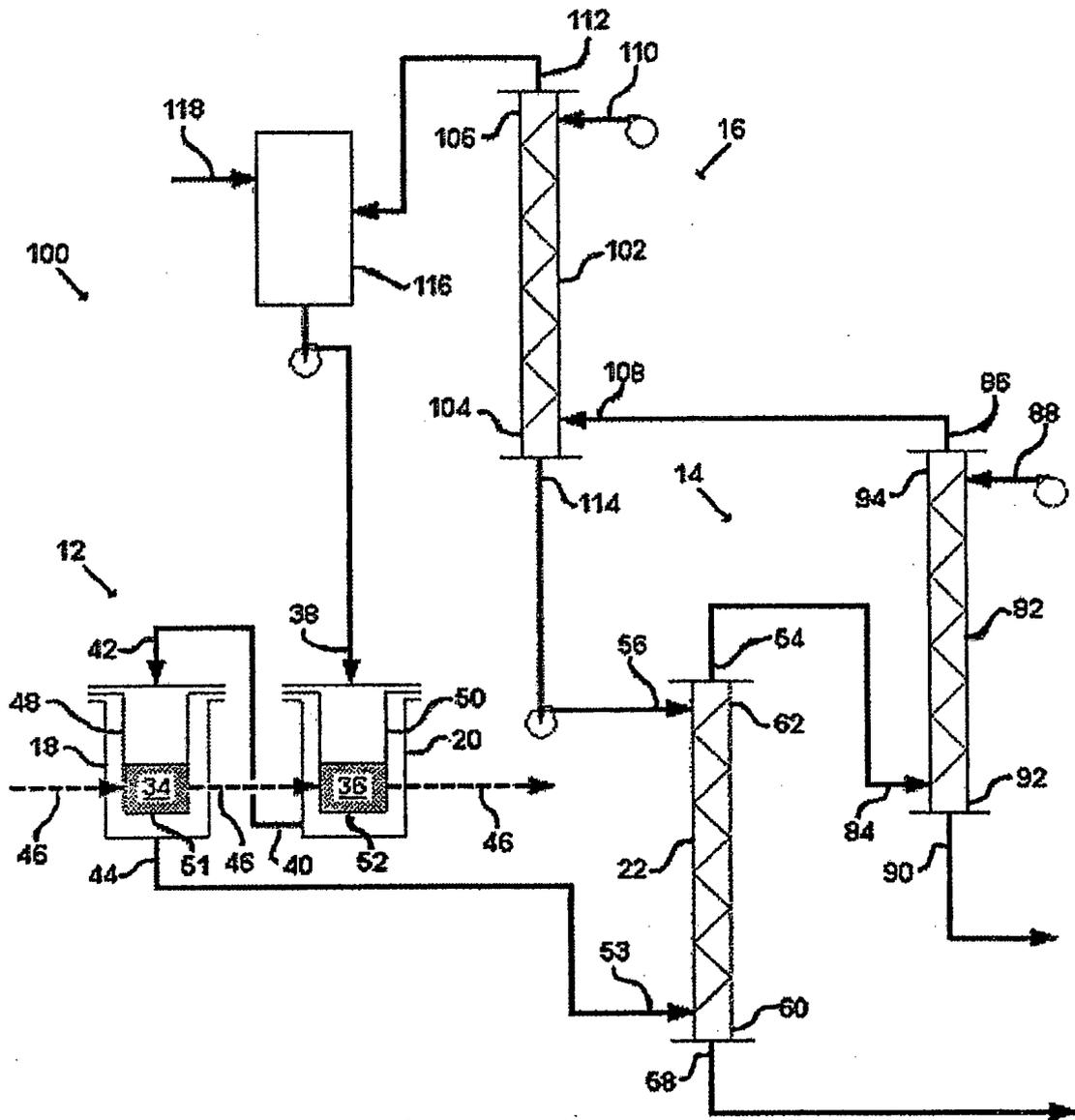


FIG. 4

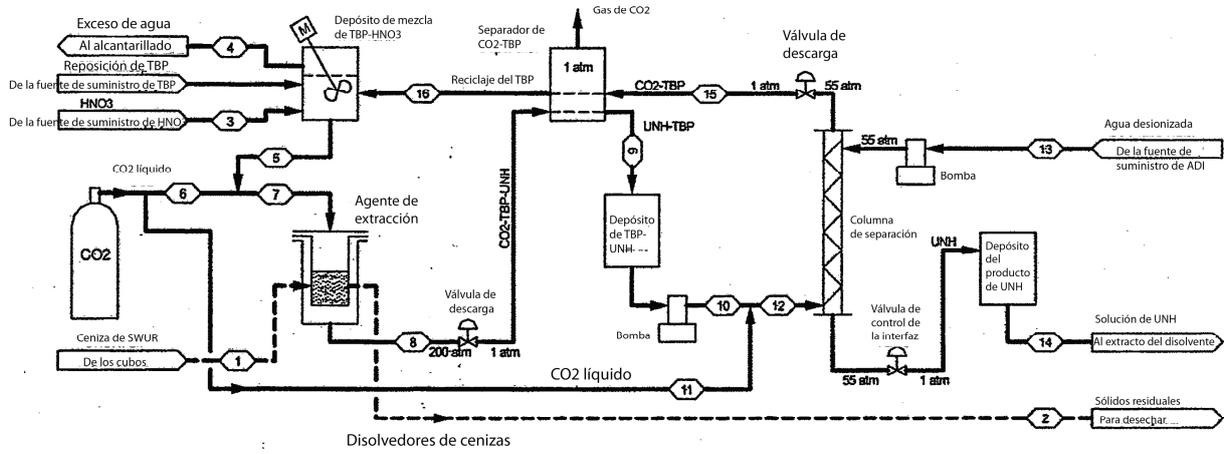


FIG. 5

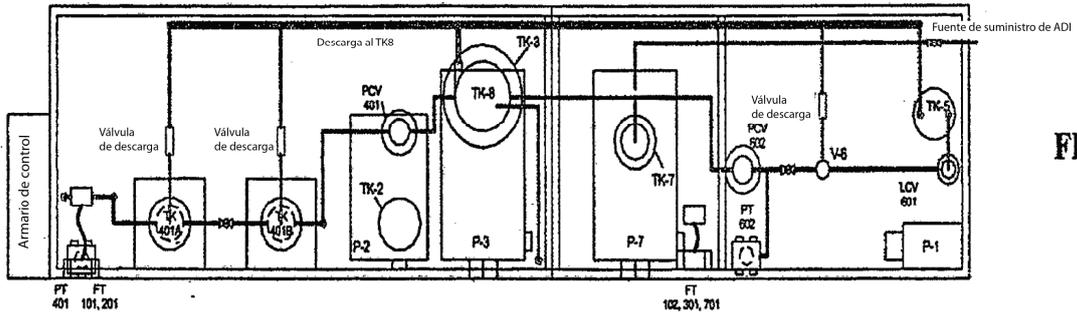


FIG. 6A

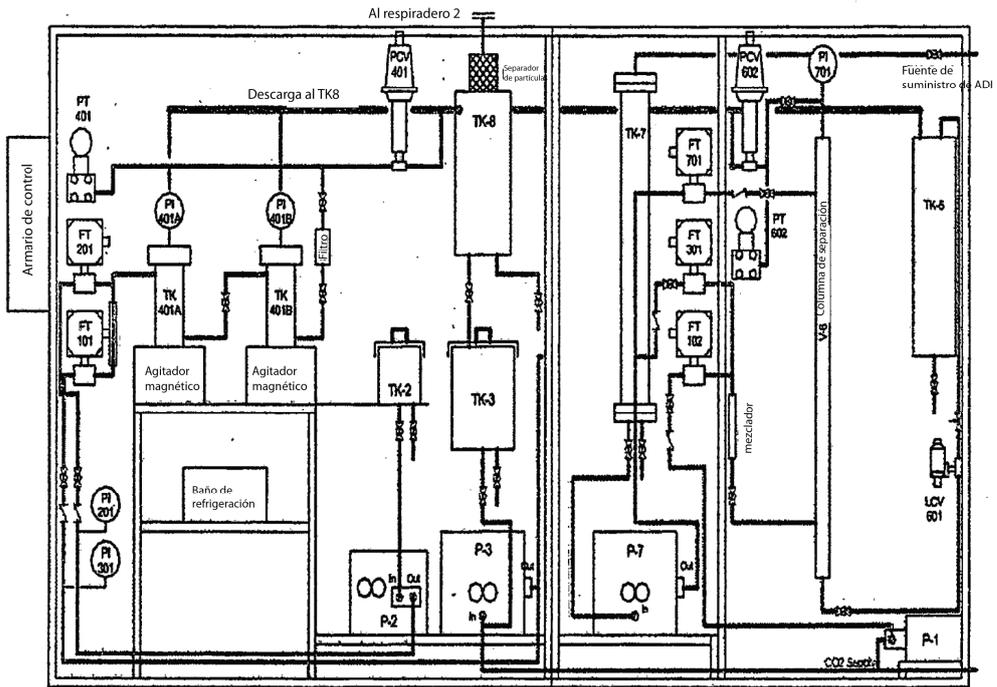


FIG. 6B

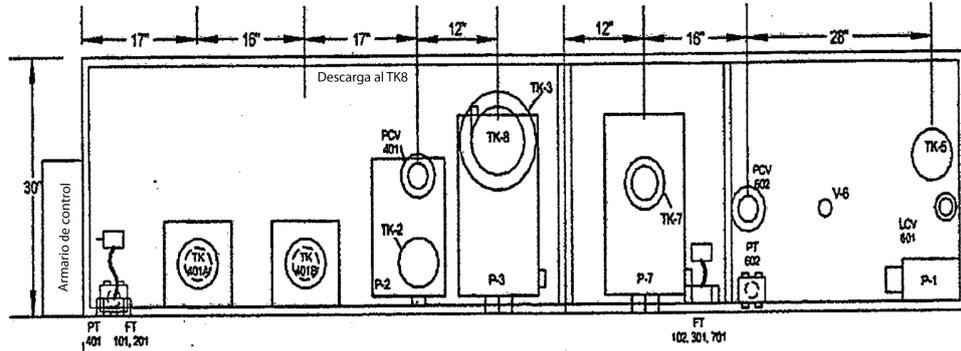


FIG. 7A

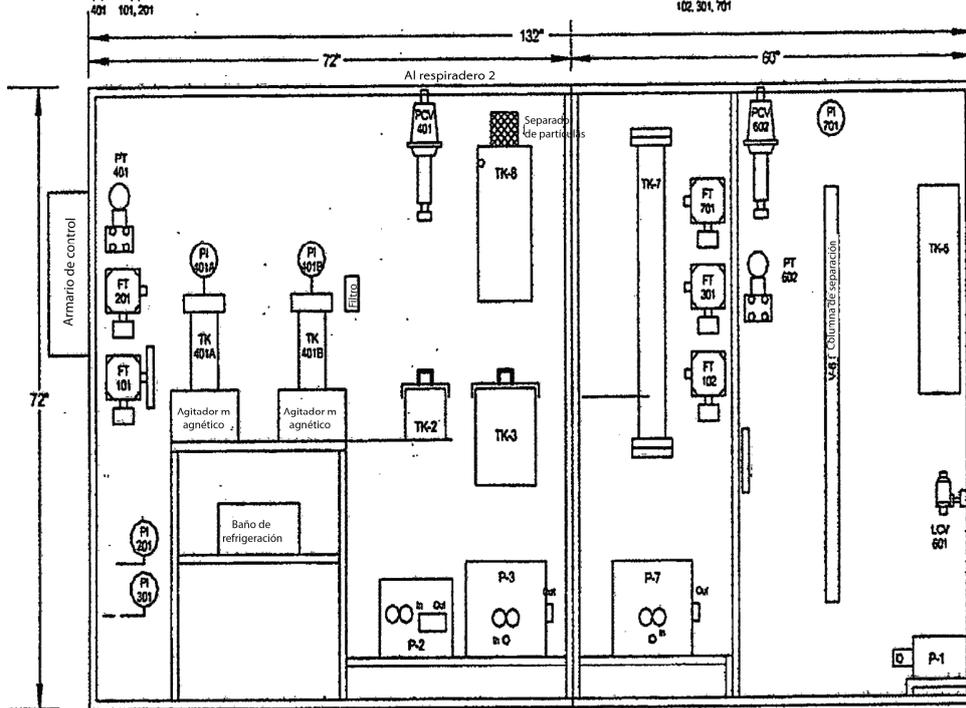


FIG. 7B

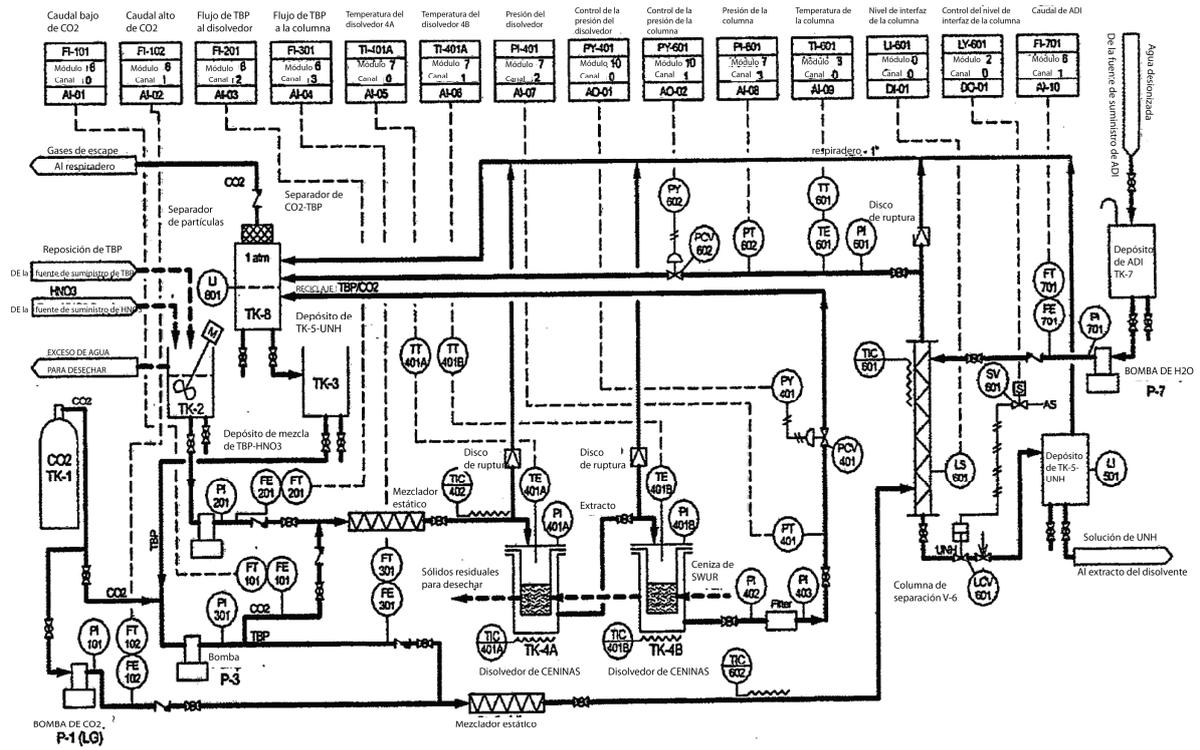


FIG. 8

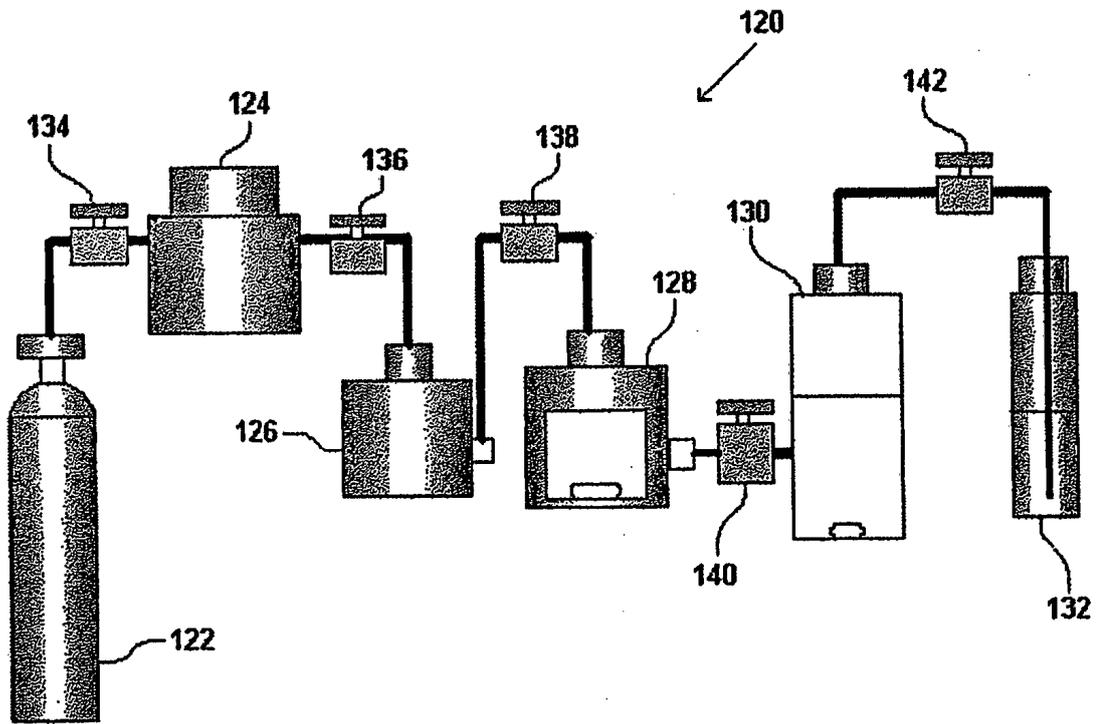


FIG. 9